

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDIVALTRY S INAYVE PISSINATI DE REZENDE

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE
“BIOCHAR” POR PIRÓLISE DE BIOMASSA EM BAIXA TEMPERATURA**

CURITIBA

2013

EDIVALTRYSS INAYVE PISSINATI DE REZENDE

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE
“BIOCHAR” POR PIRÓLISE DE BIOMASSA EM BAIXA TEMPERATURA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich (DQ-UFPR).

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Iara Messerschmidt (DQ-UFPR).

Área de concentração: Química Inorgânica.

CURITIBA,

2013

R467p

Rezende, Edivaltrys Inayve Pissinati de
Preparação e caracterização química e espectroscópica de "biochar" por
pirólise de biomassa em baixa temperatura / Edivaltrys Inayve Pissinati de
Rezende. – Curitiba, 2013.
149 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Orientador: Antonio Salvio Mangrich – Co-orientador: Iara
Messerschmidt.

Bibliografia: p. 114-132.

1. Biocarvão. 2. Carvão – pesquisa. 3. Espectroscopia de infravermelho.
4. Raman, Espectroscopia de. 5. Espectroscopia de ressonância magnética
nuclear. 6. Espectroscopia fotoeletrônica de raio X. . I. Universidade Federal
do Paraná. II. Mangrich, Antonio Salvio. III. Messerschmidt, Iara . IV. Título.

CDD: 543

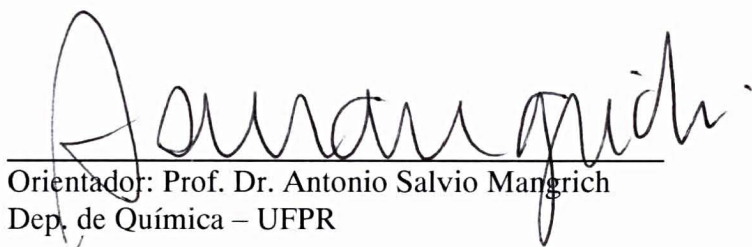
TERMO DE APROVAÇÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE “BIOCHAR” POR PIRÓLISE DE BIOMASSA EM BAIXA TEMPERATURA

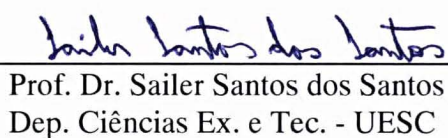
por

EDIVALTRY S INAYVE PISSINATI DE REZENDE

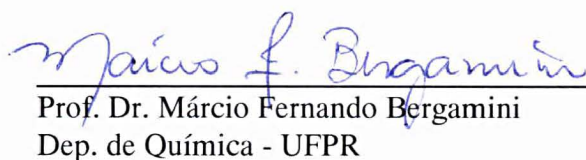
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



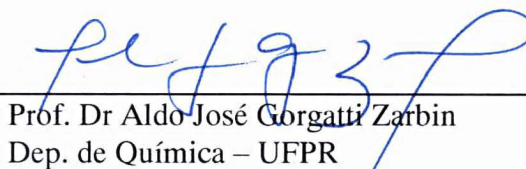
Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos
Dep. Ciências Ex. e Tec. - UESC



Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini
Dep. de Química - UFPR



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 01 de novembro de 2013.

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente ao nosso grandioso Deus que me deu toda a base para a conclusão desse trabalho. Obrigada Pai. Ao Senhor toda a honra e mérito. E a minha família que não mediu forças para me acompanhar nessa caminhada. Paizinho querido esse sonho eu sei que também é seu, a ti eu sou eternamente grata. É um privilégio alcançar esse sonho fazendo parte da nossa família.

Dedico também ao meu esposo, meu amor eterno, Marco Aurélio Covre Grevetti, minha filha sempre amada e abençoada Isadora Grevetti Rezende, minha sogra querida Zair Teresinha Covre.

AGRADECIMENTOS

A Deus. Agradeço por ter chego até aqui com todas as bases necessárias para concluir esse trabalho. Senhor agradeço grandiosamente por me proporcionar esse fruto.

Ao meu pai Antonio, minha mãe Ana e minha irmã Gorete, por todo o suporte emocional, financeiro e estrutural. Por todo o amor e cuidado que tiveram comigo para chegar a conclusão do trabalho de doutorado assim como os ensinamentos para meu desenvolvimento como pessoa.

Agradeço ao meu esposo, Marco, e filha, Isadora, por todo amor e compreensão das minhas ausências.

À minha querida sogra, Zair, que tenho muito admiração e que me tem me ensinado muito sobre a vida.

Ao meu orientador Antonio Salvio Mangrich agradeço por toda a confiança depositada no meu trabalho além dos ensinamentos, paciência, dedicação, oportunidade e todo o suporte que proporcionaram chegar a um trabalho concluído. Realizar este projeto sob sua orientação será algo que eu nunca esquecerei e serei sempre grata.

À minha co-orientadora Iara Messerschmidt pelos conhecimentos transmitidos e incentivo.

Aos professores Márcio Bergamini e Luiz Humberto pela parceria na realização de um trabalho conjunto, confiança e dedicação, assim como, no imediato aceite para fazer parte da banca de defesa do doutorado, por todos os auxílios, sugestões, colaborações e conhecimentos transmitidos.

Aos professores Aldo José Gorgatti Zarbin, Sailer Santos dos Santos, Márcio Fernando Bergamini e Luiz Humberto Marcolino Junior pelo pronto aceite da participação na minha banca de defesa do doutorado e por todas as sugestões, correções e contribuições dadas.

À minha amiga Ana Cristina que sempre esteve ao meu lado compartilhando de momentos felizes, oferecendo seu ombro amigo, incentivando na busca do meu melhor, dando bronca quando necessário, enfim sendo uma verdadeira Amiga.

Às alunas de IC e amigas Marcelle e Jéssica que contribuíram com todo carinho e dedicação para a finalização de um ótimo trabalho.

Aos colegas e amigos do LABPPAM: Juliana, Priscila, Liliam, Younas, Amanda, Estela.

À professora Marcela Mohallem Oliveira pela contribuição nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À aluna Silvia Jaeger pela contribuição nas análises de Área Superficial.

Ao professor Rony Ribeiro pelas inúmeras ajudas na manipulação do equipamento de EPR e conhecimentos da técnica.

Ao pesquisador Etelvino Henrique Novotny pela realização das numerosas análises de NMR de ^{13}C que seguiram noite adentro e contribuições no tratamento dos dados.

À aluna Hiany por toda a disposição na realização das análises de Raman.

Ao grupo de pesquisa da professora Regina Sandra pelas Análises TG/DTG.

Ao secretário da coordenação do PPGQ Marcelino Cam por toda a paciência e ajudas prestadas em todo o tempo em que trabalhei na pesquisa.

À Central Analítica da USP pelas análises de CHN.

Ao professor Fernando Wypych pelas contribuições nas análises de Difração de Raios X.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos.

AO DQ/UFPR pela oportunidade em estar realizando o trabalho de pesquisa e todo o suporte para a realização deste estudo.

Agradeço a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização desse sonho. Que todas essas contribuições possam ser recompensadas na forma de felicidade, sabedoria, saúde e sucesso na vida de cada um.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

RESUMO

A produção de biocarvão (*biochar*, no inglês) é uma alternativa promissora para a transformação de rejeitos orgânicos, como por exemplo, resíduos orgânicos provenientes das indústrias de biocombustíveis e serralherias, em materiais “verdes” com uma ampla faixa de aplicação. Os resíduos oriundos do beneficiamento das árvores de eucalipto e pinus somam em média 35 %. Somando-se às estas quantidades de resíduos as cascas de coco resultante das indústrias alimentícias. A proposta deste trabalho consiste na produção de biocarvão empregando a pirólise de biomassa em baixa temperatura, utilizando-se como materiais precursores o farelo de mamona, casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus. Com o objetivo de avaliar as condições de obtenção dos materiais pirolisados para um futuro emprego no gerenciamento do solo e no sequestro de carbono, o processo de pirólise foi avaliado por meio dos resultados obtidos pelas técnicas de termogravimetria, análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia eletrônica paramagnética (EPR), espectroscopia Raman e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (NMR de ^{13}C) dos biocarvões. Os biocarvões de farelo de mamona sendo os materiais de enfoque foram ainda caracterizados por medidas de porosidade e área superficial por BET, difratometria de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O grupo de pesquisa em que se insere este trabalho de doutorado instituiu pela primeira vez o estudo de parâmetros espectroscópicos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e outros, para caracterizar a qualidade química de biocarvões (BC) em função do tipo de biomassa precursora e dos parâmetros de pirólise.

A produção de biocarvão por meio da pirólise a baixa temperatura resultou nos biocarvões características promissoras para a sua atuação no solo. Todos os biocarvões apresentaram um aumento das estruturas aromáticas condensadas. Vale destacar que os biocarvões de farelo de mamona se sobressaíram sobre os de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus em função da presença e qualidade dos grupos funcionais presentes. Sendo que o fator temperatura, neste trabalho, foi o fator que preponderou na obtenção desses resultados.

Palavras-chave: Biocarvão. Pirólise. Rejeitos orgânicos. Espectroscopia. EPR.

ABSTRACT

The production of biochar is a promising alternative for the processing of organic waste, such as industrial organic waste from sawmills and biofuels in "green" materials with a wide range of application. The wastes from the processing of eucalyptus and pine trees produce an average of 35 %. Moreover we have these quantities of waste coconut shells resulting from food industries. The purpose of this work is the production of biochar using pyrolysis of biomass at low temperature , using as precursor materials like bran castor , coconut husk , eucalyptus and pine sawdust, in order to employ the materials pyrolyzed in land for fertilize quality improve management and carbon sequestration, after the pyrolysis process biochars were characterized by Thermogravimetric Analysis, Elemental Analysis, Infrared Spectroscopy, Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Raman Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance of ^{13}C (^{13}C of NMR). The mammon bran biochar were further characterized by measurements of Porosity and Surface Area by BET Spectroscopy, X-ray Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Raman.

In this thesis we are instituting the first time it seems to us the literature, the study of spectroscopic parameters of electron paramagnetic resonance (EPR) using different metal in probes and others to characterize the chemical quality of biochars (BC) depending on the type of biomass precursor and pyrolysis parameters.

The production of biochar by pyrolysis at low temperature produced/stressed in biochars promising characteristics for their role in the soil. All biochars showed an increase of condensed aromatic structures. It is worth noting that castor bran biochars stood out about the coconut husk, eucalyptus sawdust and pine sawdust as a function of the presence and quality of functional groups present. The temperature factor, in this work, was the factor that prevailed in obtaining these results.

Key words: Biochar. Pyrolysis. Organic waste. Spectroscopy. EPR.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - a) Fotografias do perfil das TPI e dos artefatos cerâmicos encontrados nestes solos. b) Comparação do perfil típico das TPI e solos adjacentes.	5
Figura 2 – Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na estrutura do biocarvão	8
Figura 3 – Estrutura do carbono turboestrático.	22
Figura 4 – Estrutura do biocarvão com o aumento de temperatura.	22
Figura 5 – Ilustração dos tipos de interações entre o biocarvão e os contaminantes inorgânicos.	25
Figura 6 - Gráfico representando o rendimento dos biocarvões estudados em função de cada um dos oito testes do planejamento fatorial 2^3	40
Figura 7 - Teores de C (mol/%) das amostras: a) farelo de mamona (FM); b) casca de coco de granulometria 0,5 mm (CC_0,5 mm) e de 1,0 mm (CC_1,0 mm); c) serragem de eucalipto de granulometria 0,5 mm (SE_0,5 mm) e de 1,0 mm (SE_1,0 mm) e; d) serragem de pinus de granulometria 0,5 mm (PN_0,5 mm) e de 1,0 mm (PN_1,0 mm).	43
Figura 8 - Razões atômicas a) H/C x O/C para o farelo de mamona in natura e b) para seus respectivos carvões e; c) H/C x N/C para o farelo de mamona in natura e, d) para seus respectivos carvões.	45
Figura 9 - Difrátogramas dos biocarvões de farelo de mamona e sua respectiva biomassa in natura.	46
Figura 10 – Gráfico de TGA (curva em vermelho) e DTG (curva em azul) da amostra <i>in natura</i> de casca de coco 0,5 mm analisada sob o fluxo de ar sintético.	48
Figura 11 - Espectro de EPR típico (amostra CC1).	52
Figura 12 - Gráfico dos valores de densidade de spins (spins g^{-1}) dos biocarvões.	53
Figura 13 - Variação dos valores de g de EPR para carvões.	54
Figura 14 - Gráfico dos valores de densidade de spins (spins g^{-1}) das amostras <i>in natura</i>	55
Figura 15 - Curvas de saturação de potência dos biocarvões de serragem de pinus (1,0 mm).	56
Figura 16 - Gráfico dos valores de saturação de potência a meia altura ($p1/2$) dos biocarvões.	56
Figura 17 - Espectros de EPR.	59
Figura 18 - Espectros de EPR.	60
Figura 19 - Espectros de EPR.	63
Figura 20 - Espectros de EPR. a) experimentais dos pirolisados de serragem de eucalipto (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; b) experimentais dos pirolisados de serragem de eucalipto (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; c) do ensaio SE8 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon VO^{2+} e do simulado para a vanadila (VO^{2+}) no ensaio SE8; d) experimentais dos pirolisados de serragem de pinus (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; e) experimentais dos pirolisados de serragem de pinus (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; f) do ensaio PN3 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon VO^{2+} e do simulado para a vanadila (VO^{2+}) no ensaio PN3 (granulometria 0,5 mm).	64
Figura 21 - Espectro de FTIR tratado com a função Kubelka-Munk para a amostra FM1.	66
Figura 22 – Espectros de infravermelho em segunda derivada para os biocarvões de farelo de mamona e casca de coco e de suas biomassas precursoras <i>in natura</i>	68
Figura 23 – Espectros de infravermelho em segunda derivada para os biocarvões de serragem de eucalipto e serragem de pinus e de suas biomassas precursoras <i>in natura</i>	68
Figura 24 - Espectros de NMR de ^{13}C dos ensaios de farelo de mamona do planejamento fatorial e da biomassa inicial <i>in natura</i> (farelo de mamona – FM0).	71

Figura 25 - Decomposição dos espectros de NMR de ^{13}C das amostras do planejamento fatorial (Figura 3) através do método de MCR.	72
Figura 26 - Concentração estimada para as amostras do planejamento fatorial (Tabela 3) dos componentes 1 e 2 (Figura 18).	72
Figura 27 - Esquemas idealizando estrutura e funções do biocarvão no solo.	73
Figura 28 - Espectros de NMR de ^{13}C dos ensaios de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus do planejamento fatorial e de suas biomassas precursoras <i>in natura</i> (CC0, E0 e PN0).	74
Figura 29 - Decomposição dos espectros de NMR de ^{13}C dos ensaios de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus do planejamento fatorial (Tabela 3) através do método de MCR.	75
Figura 30 - Concentração estimada para as amostras do planejamento fatorial (Tabela 3) dos componentes 1 e 2 para as biomassas de CC, E e PN.	77
Figura 31 - À esquerda – Isoterma BET para o biocarvão FM1 obtido experimentalmente. À direita – Tipos de isotermas BET.	80
Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras FM0 e FM2.81	
Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra FM7.	82
Figura 34 – Espectro de Raman para o biocarvão FM1.	83
Figura 35 – Estrutura idealizada do biocarvão.	83
Figura 36 – Espectro de XPS para o FM4.	85
Figura 37 – Espectro de C1s resultante da análise de XPS do FM4 e a sua deconvolução. ...	86
Figura 38 – Espectro de O1s resultante da análise de XPS do FM4.	86
Figura 39 – Espectro de N1s resultante da análise de XPS do FM4.	87
Figura 40 – Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, E e PN para avaliação do rendimento de biocarvão.	101
Figura 41 – Gráfico para avaliação dos efeitos, exemplificado por Barros Neto <i>et al.</i> (2001).	101
Figura 42 – Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da densidade de spins.	103
Figura 43 – Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da relação H/C.	104
Figura 44 - Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da relação O/C.	105
Figura 45 - Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da potência de saturação.	107
Figura 46 – Resultado da correlação FTIR versus NMR para os biocarvões de farelo de mamona mais a biomassa <i>in natura</i>	109
Figura 47 – Correlação das técnicas de infravermelho e NMR de ^{13}C para os biocarvões de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus e suas biomassas <i>in natura</i> na granulometria de 0,5 mm.	111
Figura 48 – Ilustração do desdobramento de um estado fundamental eletrônico, spin eletrônico ($S = \frac{1}{2}$), por campo magnético. Em que ΔU é a variação de energia entre os estados α e β , h é a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J s), ν é a frequência da radiação, U_α e U_β representam as energias dos estados do spin (M , para o spin do elétron, M é escrito como M_s) - $M = \pm \frac{1}{2}$, g_e é o fator g do elétron livre, β_e é o magnéton de Bohr e B é o campo magnético aplicado.	143
Figura 49 – Comparativo entre as curvas de absorção, em função da primeira e segunda derivada para um sistema que possui um elétron desemparelhado.	144
Figura 50 – Representação esquemática dos orbitais d na forma isolada (orbitais degenerados) e em simetria octaédrica regular.	145

Figura 51 – Representação esquemática dos orbitais d na forma isolada (orbitais degenerados), em simetria octaédrica regular e em simetria C_{4v} , como no caso da configuração d^1 para o íon VO^{2+} e, as representações irredutíveis e os coeficientes para esses orbitais em letras gregas. 145

Figura 52 – Desdobramento dos níveis de energia para um átomo de VO^{2+} e suas possíveis transições permitidas 146

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Atributos químicos de solos da amazônia	4
Tabela 2 – Composição química da fração sólida obtida com a pirólise de eucalipto em função da variação da temperatura	34
Tabela 3 - Planejamento fatorial 2 ³ realizado com as amostras biomássicas	36
Tabela 4 – Temperatura de aquecimento (°C) e massa da biomassa restante (%) durante a análise termogravimétrica.....	49
Tabela 5 - Resultado da análise imediata das biomassas precursoras	50
Tabela 6 - Valores do fator g das biomassas precursoras (<i>in natura</i>) e seus respectivos biocarvões.....	53
Tabela 7 - Valores dos parâmetros de EPR obtidos simulando a presença do íon Cu ²⁺ em simetria octaédrica nos pirolisados das biomassas de casca de coco (granulometria de 0,5 mm), serragem de eucalipto (granulometria de 0,5 mm), farelo de mamona e serragem de pinus (granulometria de 0,5 mm)	61
Tabela 8 - Valores dos parâmetros de EPR obtidos simulando a presença do íon VO ²⁺ nos pirolisados das biomassas de casca de coco (granulometria de 0,5 mm), serragem de eucalipto (granulometria de 0,5 mm), farelo de mamona e serragem de pinus (granulometria de 0,5 mm).....	65
Tabela 9 – Grupos funcionais das amostras pirolisadas e <i>in natura</i> determinadas pelas análises de FTIR	67
Tabela 10 – Resultado das medidas de BET para o FM0 e seus pirolisados	77
Tabela 11 - Classificação dos poros segundo o seu diâmetro (Å).....	79
Tabela 12 – Parâmetros obtidos com os espectros de Raman (ID e IG), relação ID/IG e La ..	84
Tabela 13 - Resultado das análises de espectroscopia de XPS das amostras FM4 e FM7.....	87
Tabela 14 – Dados do planejamento fatorial 2 ³ da biomassa farelo de mamona	89
Tabela 15 – Resultados de um planejamento fatorial 2 ³ para o experimento com o farelo de mamona em relação ao rendimento de biocarvão	90
Tabela 16 – Coeficiente de contraste para o planejamento fatorial 2 ³ do farelo de mamona..	91
Tabela 17 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir da Tabela 2 e 3 para o rendimento de biocarvão	92
Tabela 18 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir da Tabela 2 e 3 para a densidade de spins	93
Tabela 19 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir da Tabela 2 e 3 para a relação H/C	93
Tabela 20 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir da Tabela 2 e 3 para a relação O/C	94
Tabela 21 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir da Tabela 2 e 3 para a potência de saturação.....	95
Tabela 22 – Dados do planejamento fatorial 2 ⁴ para as biomassas casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus.....	97
Tabela 23 - Tabela de coeficientes de contraste para a biomassa de casca de coco na avaliação do rendimento de biocarvão	98
Tabela 24 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ a partir das Tabelas 11 e 12 para o rendimento de biocarvão de casca de coco.....	99
Tabela 25 – Valores para se chegar à distribuição normal padronizada e montagem da curva de Gauss.....	100
Tabela 26 – Resumo da correlação das técnicas de infravermelho e NMR de ¹³ C para os biocarvões de farelo de mamona e sua biomassa <i>in natura</i>	109

Tabela 27 – Resumo da correlação das técnicas de infravermelho e NMR de ^{13}C para os biocarvões de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus e suas biomassas <i>in natura</i> na granulometria de 0,5 mm	111
Tabela 28 - Frequências e campo magnéticos utilizados em análises de EPR (Weber <i>et al.</i> , 1998).....	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	= constante de interação hiperfina
A	= constante de interação hiperfina paralela
A _⊥	= constante de interação hiperfina perpendicular
B	= campo magnético uniforme
BC	= biocarvão
B _{res}	= Campo magnético ressonante
CC	= casca de coco
CHN	= carbono, hidrogênio e nitrogênio
CTC	= capacidade de troca de cátions
SE	= serragem de eucalipto
EPR	= Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
FM	= farelo de mamona
FTIR	= Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G	= granulometria
g	= fator g
g	= fator g paralelo
g _⊥	= fator g perpendicular
GEE	= gases do efeito estufa
M	= estados do spin
MET	= Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	= matéria orgânica
MRC	= método de Resolução Multivariada de Curvas
NMR de ¹³ C	= Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
P ^{1/2}	= potência a meia-altura da intensidade
P	= patamares de permanência
PN	= serragem de pinus
RLO	= radical livre orgânico
S	= spin eletrônico
XPS	= Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
T	= temperatura final atingida
TG	= Análise Termogravimétrica

TGA = análise gravimétrica

TP = Terra Preta

TPA = Terra Preta Arqueológica/Antrópica

TPI = Terras Pretas de Índios

V = velocidade de aquecimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS	4
3.2 BIOCARVÃO	6
3.2.1 Propriedades químicas e físicas do biocarvão	6
3.2.1.1 Superfície química	6
3.2.1.2 Quantidade de nutrientes	8
3.2.1.3 Teor de cinzas	10
3.2.1.4 Capacidade de troca iônica	12
3.2.1.5 pH	15
3.2.1.6 Área superficial específica	16
3.2.1.7 Quantidade de carbono lábil	18
3.3 ÁREAS DE ATUAÇÃO DO BIOCARVÃO	19
3.3.1 Melhoramento do solo	19
3.3.2 Reciclagem de resíduos	20
3.3.3 Mitigação das mudanças climáticas	21
3.3.4 Produção de energia	23
3.3.5 Remediação da poluição de solos e águas	23
3.3.5.1 Contaminantes inorgânicos	24
3.3.5.2 Contaminantes orgânicos	26
3.4 MATÉRIAS PRIMAS E PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO	29
3.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA	31
3.5.1 Parâmetros de influência na pirólise	32
3.5.1.1 Tipo de biomassa	32
3.5.1.2 Temperatura	33
3.5.1.3 Tempo de residência	34
3.5.1.4 Velocidade de aquecimento	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS PARA PREPARAÇÃO DE BIOCARVÃO	35
4.2 BIOMASSAS UTILIZADAS	35
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.3.1 Produção de biocarvão	35
4.3.2 Análise elementar	36
4.3.3 Difractometria de Raios X	37
4.3.4 Análise Térmica – Análise Termogravimétrica (TG)	37
4.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	37
4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	37

4.3.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C utilizando-se Polarização Cruzada de Amplitude Variável e Rotação Segundo o Ângulo Mágico (^{13}C VACP-MAS NMR).....	38
4.3.8 Espectroscopia Raman.....	38
4.3.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	39
4.3.10 Preparação dos complexos dos biocarvões com íons paramagnéticos.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 RENDIMENTO DE BIOCARVÃO.....	40
5.2 ANÁLISE ELEMENTAR.....	42
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	46
5.4 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRICA	47
5.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)	51
5.5.1 Sondas de EPR	57
5.5.1.1 Sonda de Cu^{2+}	58
5.5.1.2 Sonda de VO^{2+}	61
5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	65
5.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C ...	70
5.7.1 Farelo de mamona	70
5.7.2 Casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus	73
5.8 ÁREA SUPERFICIAL	77
5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	80
5.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN	82
5.11 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	84
5.12 CÁLCULO DOS EFEITOS	88
5.12.1 Farelo de mamona – Planejamento fatorial 2^3	88
5.12.1.1 Cálculo dos efeitos – Rendimento	89
5.12.1.2 Cálculo dos efeitos – Densidade de spins.....	92
5.12.1.3 Relação H/C.....	93
5.12.1.4 Relação O/C.....	94
5.12.1.5 Potência de saturação.....	94
5.12.2 Casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus – Planejamento fatorial 2^4	95
5.12.2.1 Rendimento de biocarvão	96
5.12.2.2 Densidade de spins	102
5.12.2.3 Relação H/C.....	103
5.12.2.4 Relação O/C.....	104
5.12.2.5 Potência de saturação.....	106
5.13 ANÁLISE HETEROESPACIAL	108
5.13.1 Correlação - Farelo de mamona.....	108
5.13.2 Correlação – Casca de coco, serragem de eucalipto e pinus	110

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	112
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICE 1	133
APÊNDICE 2	140
APÊNDICE 3	142

1. INTRODUÇÃO

O IPCC, Painel Intergovernamental sobre Mudanças do Clima (do inglês, Intergovernmental Panel on Climate Change), é um órgão que se utiliza da literatura técnico-científica para a elaboração de relatórios que visam o estudo dos reais efeitos das mudanças climáticas, objetivando o desenvolvimento de estratégias de mitigação e combate. Apesar da versão final do seu 5º relatório estar programado para ser apresentado em 2014, um esboço do Sumário para os Criadores de Políticas já foi divulgado em setembro de 2013 na capital da Suécia, Estocolmo. Neste eleva-se o grau de certeza que a emissão dos gases responsáveis pelo efeito estufa, com ênfase para o CO₂ advindo das atividades humanas, é a principal causa do aquecimento global e que para evitar que previsões mais pessimistas se concretizem, além das que já estão sendo evidenciadas, são necessárias fortes políticas de atuação, principalmente, de redução da emissão dos gases, dentro de um programa de curto a médio prazo a serem implementadas.

O setor da agricultura contribui entre 5,1 e 6,6 gigas toneladas (bilhões de toneladas) de gás carbônico-equivalente (CO₂-equivalente – unidade-padrão em que todos os tipos de gases-estufa têm sua capacidade de contribuir para o aquecimento global convertida em quantidades de CO₂), segundo o relatório do IPCC de 2005. Nessa quantia de CO₂ emitida leva-se em consideração, dentre outras contribuições, as emissões de óxido nitroso (N₂O) emitido pelo uso de fertilizantes e pela queima de biomassa. Além da relação de causa, existe também uma relação de consequência advinda do aquecimento global, como por exemplo, a diminuição na produção agrícola.

Frente ao contexto acima apresentado surgiu o interesse de diversos pesquisadores no uso de resíduos orgânicos como um gestor do solo. Uma oportunidade de prevenir as emissões de gases causadores do efeito estufa na produção agrícola e dar ao resíduo orgânico um novo destino ecológico.

A utilização de resíduos orgânicos para aplicação no solo não é uma ideia nova, mas só recentemente despertou um interesse científico maior. E nesse caminho pode ser embasado o contexto das Terras Pretas de Índios da Amazônia, TPI.

Os solos da região Amazônica são de fortes características tropicais: ácidos, baixa CTC e baixa fertilidade, consequentemente, baixo potencial de produção agrícola. Contudo, o solo Terra Preta de Índios (TPI), que possui uma pequena representabilidade

nessa região (cerca de 1 a 10 %), contrasta com estes solos adjacentes da Amazônia, especialmente por apresentarem alta fertilidade e poder de recuperação, propriedades não presentes nos solos da região de forma geral (Cunha *et al.*, 2007). As TPI são resultado principalmente do recebimento de matéria orgânica parcialmente carbonizada (pirolisada) assim como outros materiais evidentes da atividade do povo Ameríndio e são de grande interesse científico, uma vez que, estudiosos da área possuem interesse em reproduzir em laboratório material que se assemelhe às suas propriedades benéficas ao solo (biocarvão).

A fabricação de biocarvão por muitos grupos de pesquisa se concentra na intenção principal de quando aplicado ao solo mimetizar as funções exercidas pelas TPI assim como desempenhar funções secundárias em outras áreas de interesse, como por exemplo, mitigação das mudanças climáticas, produção de energia, tratamento de águas residuais, tratamento de solos contaminados, entre outros.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo avaliar as condições de obtenção dos biocarvões, por meio das caracterizações dos biocarvões provenientes do resíduo de farelo de mamona, resíduo este resultante de uma empresa fabricante de biocombustíveis. Estudando em paralelo a pirólise de outros resíduos orgânicos de interesse ambiental: casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- Estabelecer as melhores condições de preparação de biocarvão através da pirólise de resíduos orgânicos utilizando-se para como parâmetro de avaliação de um conjunto de técnicas espectroscópicas (FTIR, EPR, NMR de ^{13}C , XPS), análise elementar e difratometria de raios X para a caracterização dos biocarvões obtidos.
- Comparar dentre os materiais orgânicos pirolisados aqueles que geram o melhor condicionador de solo, pela capacidade de complexarem íons metálicos nutrientes de plantas, adsorverem água e formarem estruturas co-poliméricas com polímeros inorgânicos do ambiente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS

As Terras Pretas de Índios (TPI), como são popularmente conhecidas, ou Terra Preta Arqueológica/Antrópica (TPA) ou Terra Preta (TP), são solos que apresentam horizonte arqueo-anthropogênico considerado variável na superfície e em profundidade, e estão presentes na região Amazônica em pequenas manchas de cerca de dois ha, apesar de áreas de até 350 ha já terem sido relatadas (Novotny *et al.*, 2009; Kern e Kämpf, 1989). Existem várias hipóteses acerca da formação destes solos, sendo que, atualmente a mais aceita é a que indica que estes solos foram formados pelo homem pré-colombiano (Woods e McCann, 2001), contudo se a formação desses foi intencional ainda não está consolidado (Neves *et al.*, 2003). Resultado da ocupação humana, o acúmulo tanto de resíduos vegetais e animais, como de cinzas, carvão e vários elementos químicos, tais como P, Mg, Zn, Cu, Ca, Sr e Ba, provavelmente contribuiu para a formação de solos férteis, com pH mais elevado e de mais alta capacidade de troca catiônica, em comparação com as áreas adjacentes dos solos não antropogênicos (Tabela 1 e Figura 1) (Novotny *et al.*, 2009).

Tabela 1 - Atributos químicos de solos da Amazônia

Solos	pH	Ca + Mg ^a	CTC	P ^b	Saturação por
		cmol _c . kg ⁻¹		mg . kg ⁻¹	base (%)
Controle	4,4	1,3	9,5	5	21
Terras Pretas	5,4	6,8	17,3	300	55

Legenda: ^atrocável; ^bmehlich; ^csaturação por base = (Ca + Mg + K)/CTC.

FONTE: NOVOTNY *et al.* (2009)

A fertilidade das TPI, garantida pelo alto teor e pelas propriedades físicas e químicas da matéria orgânica que a compõe, possibilita a capacidade do solo adsorver nutrientes (cálcio + magnésio), a diminuição da toxidez por alumínio e a estabilização do pH (Lehmann e Joseph, 2009). Segundo Souza *et al.* (2003), nas TPI as frações da MO mais recalcitrantes e constantes, como humina e ácidos húmicos, sobressaem em relação às frações solúveis, como ácidos fúlvicos, e sua permanência no solo é atribuída

a carbonos amorfos e poliaromáticos, que dificultam a ação microbiana. Estas são propriedades e processos cujo controle em solos tropicais fundamentalmente dependem da matéria orgânica (Lehmann e Joseph, 2009).

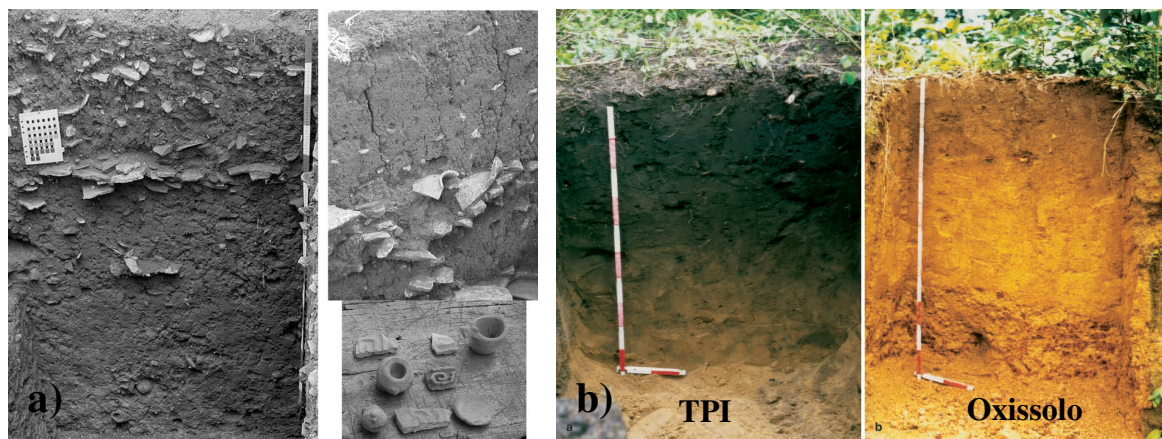


Figura 1 - a) Fotografias do perfil das TPI e dos artefatos cerâmicos encontrados nestes solos. b) Comparação do perfil típico das TPI e solos adjacentes.

FONTE: ADAPTADO DE NOVOTNY *et al.* (2009) e GLASER *et al.* (2001)

Adicionalmente, as TPI apresentam ainda maior quantidade de carbono, podendo chegar a ser cinco vezes maior que nos solos adjacentes (150 g kg^{-1} de solo frente a 30 g kg^{-1}) (Figura 1b), e este carbono podendo ser até seis vezes mais estável por estar, principalmente, na forma de carbono pirogênico e; grupos carboxílicos em elevadas proporções (Zech *et al.*, 1990). O carbono pirogênico, segundo Novakov (1984), é utilizado para descrever “um material produzido a partir da combustão que apresenta características de carbono gráfico”. A presença desta forma de carbono nas TPI, que é organicamente mais estável, contempla propriedades de estruturação e retenção de água, por exemplo. E, paradoxalmente, a presença de ácidos carboxílicos confere um material com periferia reativa (Cunha *et al.*, 2007).

A alta fertilidade e a sustentabilidade do tipo de solo em questão incitam esforços para recriar as Terras Pretas de Índio, visando à melhoria na produção de alimentos e de energia de forma ecológica e eficiente.

Neste contexto, quando material orgânico é degradado termicamente, em condições subestequiométricas de oxigênio (condição de produção similar ao material encontrado nas TPI), é formado um resíduo sólido, também denominado biocarvão (ou

biochar), que vem sendo objeto de estudo para mimetizar as funções das Terras Pretas de Índios (Roberts *et al.*, 2010).

3.2 BIOCARVÃO

Lehmann e Joseph (2009) definem o biocarvão como sendo “um material formado majoritariamente por carbono, com granulidade fina e largamente resistente à decomposição (mineralização), produzido a partir da degradação térmica de resíduos orgânicos vegetais ou animais”.

A designação biocarvão ainda é diferenciada de carvão pelos autores com base na utilização final desses dois produtos. Enquanto o carvão é produzido pela degradação térmica da matéria orgânica para a produção de combustível e energia, o biocarvão pode ser aplicado para o sequestro de carbono e gestão ambiental ou gestão agrônômica.

3.2.1 Propriedades químicas e físicas do biocarvão

O biocarvão apresenta propriedades físicas e químicas específicas que o tornam uma ferramenta poderosa para enfrentar os principais desafios da atualidade (melhoria da qualidade do solo, mitigação das mudanças climáticas, recuperação de solos contaminados, remoção de contaminantes da água). Nesse contexto, se faz necessário conhecer melhor as propriedades do material carbonizado. Algumas dessas propriedades são:

3.2.1.1 Superfície química

Frente à variedade e heterogeneidade da matéria-prima em que o biocarvão pode ser produzido e o processo de degradação termal aplicado a esta biomassa, a superfície do BC irá apresentar composição das mais variadas e diferenciadas. A superfície do biocarvão pode exibir propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas e/ou básicas. Estas propriedades da superfície do sólido pirolisado que irá contribuir para a reatividade do mesmo (Lehmann e Joseph, 2009).

A temperatura de pirólise quanto mais elevada proporcionará ao sólido obtido estrutura mais semelhante ao grafite e assim características mais fortemente

hidrofóbicas. Uma estrutura mais organizada é de grande interesse, uma vez que, garante ao sólido maior estabilidade no meio ambiente, contudo as interações polares com outros compostos do meio proporcionadas pela superfície hidrofílica são comprometidas. Uma saída para esse impasse é após a pirólise em altas temperaturas a funcionalização (a inserção de grupos hidrofílicos à estrutura aromática condensada) da superfície do BC, ou ainda, a realização da pirólise em temperaturas mais baixas para que grupos funcionais da superfície não sejam completamente removidos.

O biocarvão produzido pode apresentar ainda superfície com características ácidas ou básicas ou ambas concomitantemente, ácidas e básicas (Lehmann e Joseph, 2009). A concentração de grupos funcionais ácidos no biocarvão diminui com o aumento de temperatura, ao contrário da alcalinidade de biocarvões, que tem a basicidade aumentada com a aplicação de altas temperaturas. Grupos ácidos são mais suscetíveis à degradação termal do que grupamentos básicos e assim são degradados antes quando se eleva a temperatura de pirólise (Zhou *et. al.*, 2007). Mas ainda pode-se ter biocarvões básicos produzidos à baixa temperatura. Neste caso, uma das hipóteses para tal propriedade pode ser a alta concentração de nitrogênio em sua estrutura, como por exemplo, biocarvões produzidos a partir de lodo de esgoto, que possuem maiores quantidades de compostos nitrogenados do que compostos lignocelulósicos (Lehmann e Joseph, 2009).

Pesquisadores sugerem que biocarvões que demonstram um grande potencial para mitigar contaminantes metálicos do solo são aqueles altamente reativos (com muitos grupos funcionais) e possuem características de doadores de elétrons. Os grupamentos ácidos (carbonila, lactona, carboxila, hidroxila e fenol) e básicos (cromeno, cetona e pirona) que contém oxigênio doadores de elétrons (devido à presença de elétrons α e π) e receptores de elétrons (devido a presença de orbitais vazios) em sua estrutura estão ilustrados na Figura 2 (Lehmann e Joseph, 2009; Montes-Morán *et al.*, 2004).

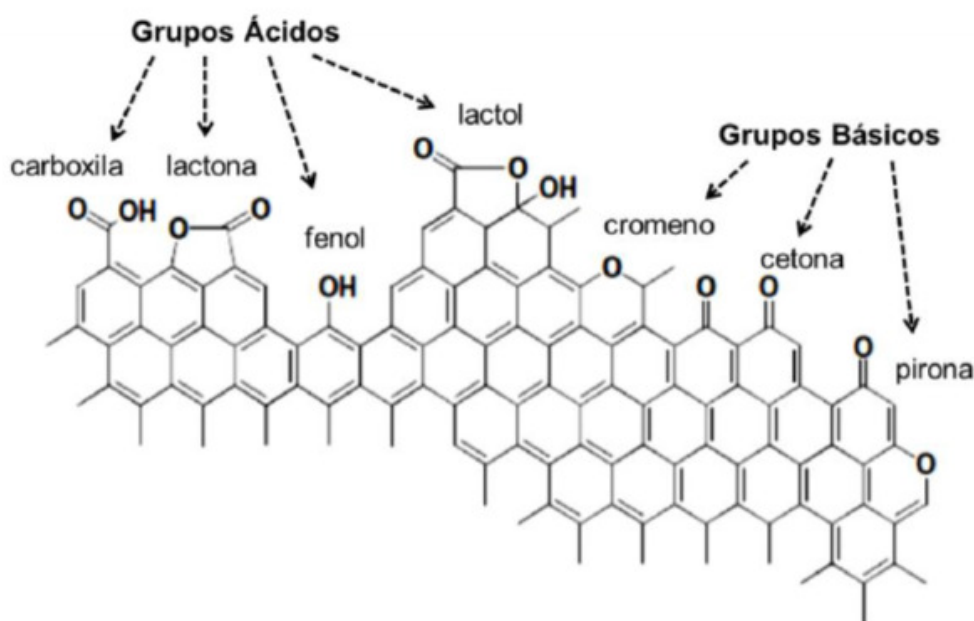


Figura 2 – Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na estrutura do biocarvão

FONTE: MONTES-MORÁN (2004)

Adicionalmente, superfícies funcionalizadas com funções nitrogenadas e sulfuradas desempenham um papel importante também na dinâmica do solo. Enquanto a realização da pirólise a baixa temperatura de compostos contendo N tendem a formar aminas, piridinas e pirrólicos a altas temperaturas tendem a formar piridinas e N quartenários (Lehmann e Joseph, 2009). Já os principais grupos funcionais de enxofre em biocarvões a baixa temperatura foram os sulfonatos e sulfatos e em altas temperaturas tiofeno e sulfetos (Koutcheiko et al., 2007). Além do nitrogênio (N) e do enxofre (S) serem considerados nutrientes para a planta, estes na forma básica podem servir como sítios adicionais de adsorção (Montes-Morán *et al.*, 2004).

3.2.1.2 Quantidade de nutrientes

Os nutrientes necessários para o crescimento vegetal podem ser encontrados nas cinzas que constitui o biocarvão. Nas cinzas contém fundamentalmente material inorgânico que estava presente na matéria prima precursora e que não é volátil ou o sistema de carbonização não ter sido capaz de volatilizar. Este material inorgânico pode

estar integrado à estrutura orgânica da biomassa, fazendo parte dos grupos funcionais que apresentam oxigênio, nitrogênio e enxofre. Nas estruturas dos grupos funcionais a associação pode ser apropriada para as espécies inorgânicas estarem ligadas na forma de cátions ou quelatos (Steenari et al., 1999a). Mas as espécies inorgânicas podem também estarem presentes na forma de partículas muito finas da estrutura orgânica da matéria prima (Livingston, 2007).

Na biomassa ainda podem ser encontrado material inorgânico adicional proveniente da sua colheita, manuseamento e armazenamento, como por exemplo, terra e areia (Livingston, 2007).

O tipo de nutrientes e a sua quantidade na composição dependem da matéria prima que o originou e das condições de pirólise, uma vez que temperaturas altas de pirólise podem ocasionar grandes perdas desses elementos.

Os principais nutrientes constituintes das cinzas são, de forma geral: sódio, potássio, boro, enxofre, cálcio, magnésio, silício, ferro, alumínio e fósforo (Olanders e Steenari, 1995; Zhang et al., 2002; Nieminen et al., 2005). Esses elementos, no trabalho de Khanna *et al.* (1994) estão divididos em três categorias com base em sua solubilidade em água:

- 1ª categoria: compostos de Na, K, B e S – substâncias que se dissolvem muito rapidamente (> 50 % do total);
- 2ª categoria: compostos de Ca, Mg, Si, Fe e Al – substâncias que se dissolvem com o aumento da diluição em água;
- 3ª categoria: compostos de P – substâncias que se conservavam relativamente insolúveis.

Com o grau de solubilidade dos nutrientes contidos nas cinzas pode-se prever a taxa em que esses nutrientes são disponibilizados para o meio e consequentemente para a absorção da planta. No estudo de Kanna et al. (1994) observaram que a média de porcentagem de liberação dos nutrientes a partir das cinzas da madeira para a água foram: fósforo (P) = 5,7 %, potássio (K) = 40 %, magnésio (Mg) = 48 %, cálcio (Ca) = 74 % e sódio (Na) = 16 %. Corroborando com o estudo feito por Nieminen et al. (2005) em que a solubilidade dos constituintes das cinzas de turfa e madeira em água foi de: K = 75 % a 88 %, S = 79 % a 89 %, Ca = 3 % a 6 %, Mg > 1% e P = praticamente insolúvel. Cabe ressaltar que, apesar de se tratar da mesma espécie química os elementos analisados nesses trabalhos esses podem se apresentar sob diferentes formas

químicas (especiação) nas diferentes matrizes de cinzas e assim ter a solubilidade alterada. Por exemplo, sulfatos, cloretos e carbonatos de potássio são muito solúveis, enquanto o sulfato de potássio (K_2SO_4) tem a solubilidade em água de $120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a singenite ($K_2Ca(SO_4)_2$) que pode estar contida naturalmente nas cinzas apresenta solubilidade em água de $2,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Steenari *et al.*, 1999b). Assim verifica-se que cada matéria orgânica deve ser analisada caso a caso para que o levantamento da quantidade e a especiação dos nutrientes sejam avaliados adequadamente.

As cinzas provenientes da combustão da madeira têm sido amplamente utilizadas para aplicação no solo, o que permite que uma gama e consideráveis quantidades de nutrientes que foram exportados pela biomassa retornem para o solo favorecendo a sustentabilidade de novos ecossistemas agroflorestais. As cinzas provenientes da carbonização de madeira destacam-se nas quantidades de Ca, K e Mg e em menor quantidade P (Demeyer *et al.*, 2001). Cinzas advindas da carbonização da cama de frango e lodo de esgoto podem fornecer maiores conteúdos de N e P do que àqueles advindos de plantas puras, sendo que suas faixas são reportadas que são mais largas do que os relatados por todo o espectro de fertilizantes orgânicos típicos (Lehmann e Joseph, 2009).

3.2.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinza corresponde ao material residual de cor acinzentada que permanece ao final da combustão completa da biomassa, ou seja, se todo carbono orgânico contido na biomassa for consumido durante a carbonização restaram apenas as cinzas, material em que se concentram todos os minerais que não se perderam durante a combustão (Jenkins *et al.*, 1998). As cinzas não apresentam uma composição definida, pelo contrário, possui uma grande variabilidade em sua composição, em especial, em relação aos componentes inorgânicos. A quantidade e o tipo de espécies químicas presentes nas cinzas depende de uma gama de fatores dentre eles: tipo de matéria-prima (biomassa florestal, biomassa agrícola, biomassa animal, biomassa de resíduos industriais), espécies de plantas (lenhosa, gramínea, herbácea) e as condições de carbonização (Vassilev *et al.*, 2010).

Matérias primas lenhosas geralmente tem baixa quantidade de cinzas ($< 1\%$ do peso). Gramíneas, palhas e cascas de grãos, por possuírem uma grande quantidade de

sílica, podem chegar a ter 24 % em peso. Biocarvões a partir de estrume e resíduos de prestação de serviços geralmente tem alto teor de cinzas, como por exemplo, biocarvões a partir de cama de frango pode ter 45 % de matéria mineral (Lehmann e Joseph, 2009).

No estudo feito por Cantrell *et al.* (2012) observaram que vários metais intrínsecos de camas para animais podem proteger contra a perda de material volátil, modificando as energias de ligação de dissociação de ligações carbônicas orgânicas e inorgânicas. Esta conclusão foi corroborada por Raveendran *et al.* (1995), que descreveu um alto rendimento de biocarvão a partir de casca de arroz, cascas de amendoim, miolo de coco e palha de trigo, devido aos níveis mais elevados de K e Zn.

As cinzas desempenham um papel importante no solo visto que podem ser utilizadas como material corretivo para solos ácidos além de serem fontes de macronutrientes e micronutrientes (já visto no tópico anterior desta tese, seção 3.2.1.2, página 8). O poder neutralizante de um material corretivo depende essencialmente da sua quantidade de: óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e fosfatos nas cinzas (Jacobson, 2000). Corretivos alcalinizantes, como por exemplo, calcário calcítico e calcário dolomítico são constituídos apenas por carbonatos de Ca e Mg (Verennes, 2003), ao passo que as cinzas possuem óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos de vários metais (Jacobson, 2000; Olanders e Steenari, 1995; Vamvuka e Zografos, 2004). Uma vez que são aplicados ao solo, os óxidos e hidróxidos dissolvem-se e reagem com maior celeridade do que os carbonatos, pois são mais solúveis e alcalinizantes (Steenari *et al.*, 1999b; Varennes, 2003) levando a um aumento de pH mais rápido em um pequeno espaço de tempo (Muse e Mitchell, 1995). De acordo com Ulery *et al.* (1993) óxidos, hidróxidos e carbonatos de K e Na são muito solúveis sendo assim os principais responsáveis pela acelerada capacidade de neutralização das cinzas. Entretanto, por este motivo, permanecem por pouco tempo no solo. Segundo Chirenje e Ma (2002) a ordem de solubilidade dos carbonatos que predominam nas cinzas é: $K \gg Na \gg Ca > Mg$.

A acessão da temperatura na combustão da biomassa proporciona que carbonatos, que a princípio formam as cinzas, cedam lugar aos óxidos e silicatos (Misra *et al.*, 1993; Olanders e Steenari, 1995; Vamvuka e Zografos, 2004). Por esta razão que, o aumento da temperatura de carbonização, o pH das cinzas tendem a aumentar. Em temperaturas mais baixas de carbonização os carbonatos são formados em uma atmosfera rica em CO_2 , principalmente. Já em temperaturas mais elevadas de

carbonização (ambiente mais oxidativo) as cinzas são inicialmente óxidos de metais (Misra *et al.* 1993).

Nos estudos de Zhang *et al.* (2001), em que diferentes biomassas (restos de comida, resíduos de explorações de animais, lodo de esgoto) são incineradas em temperaturas crescentes resultando em cinzas com alcalinidade cada vez maior, atribuem que o aumento de pH das cinzas se deve:

- À decomposição de carbonatos levando à formação de óxidos de metais alcalinos durante o processo de incineração. Em 400 °C o Na_2CO_3 forma Na_2O e o K_2CO_3 forma K_2O e, em 898 °C o CaCO_3 forma CaO .
- Emissões de gases com características ácidas (SO_2 , SO_3 , NO_2 , NO , Cl_2 , etc) proporcionando a redução dos ânions acídicos (SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^-). Esses ânions reduzem o poder alcalinizante das cinzas por meio da substituição dos ânions alcalinizantes (O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-}) (Hansen *et al.*, 2001).

3.2.1.4 Capacidade de troca iônica

Biocarvões podem ter a carga superficial líquida positiva ou negativa (Lehmann *et al.*, 2011). Esta característica possibilita que íons de sinais contrários sejam adsorvidos na superfície do material.

O conhecimento da carga superficial do biocarvão é de grande importância para a fertilidade do solo, pois com a capacidade que o sólido carbonizado tem de reter íons que possam ser trocados pode-se inferir sobre a disponibilização de vários nutrientes para a planta, mantendo a fertilidade por tempo prolongado e interferindo na produtividade agrícola. Essas cargas superficiais poderão atrair também moléculas polarizadas, como é caso da molécula de água, proporcionando um ambiente de qualidade para o desenvolvimento da biota.

A capacidade de troca aniônica (CTA) pode ser definida como sendo a quantidade líquida de carga positiva na superfície em pH 3,5, o que está correlacionado com a quantidade de íons negativos que um material é capaz de reter e permutar estes por quantidades estequiométricas equivalentes de outros íons de mesmo sinal. A capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser definida como sendo a quantidade de carga negativa em pH do material (sob água ou 1 N de KCl em suspensão) e assim pode-se inferir sobre a quantidade de íons positivos que um material é capaz de reter e

permutar estes por quantidades estequiométricas equivalentes de outros íons de mesmo sinal. E o potencial de capacidade de troca catiônica (PCTC) pode ser definida como a quantidade de carga negativa superficial em pH 7. Portanto, a superfície carregada positivamente adsorverá ânions, como por exemplo, PO_4^{3-} , OH^- , NO_3^- , O^{2-} . E uma superfície carregada negativamente adsorverá cátions, como por exemplo, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (Cheng *et al.*, 2008).

A medida da CTA de biocarvões desaparece ao longo do tempo em solos (Cheng *et al.*, 2008), sendo que em determinados casos ocorre uma forte interação com íons fosfatos (Beaton *et al.* 1960). Adicionalmente, em razão do maior número de cargas superficiais negativas (carboxílicos, fenólico, hidroxila, carbonila, quinona), que auxiliam no crescimento das plantas por retenção de cátions, do que positivas (quinina, grupos fenólicos) dos biocarvões, a adsorção é principalmente de cátions (Lehmann *et al.*, 2009).

A CTC é dependente da natureza da matéria-prima e da temperatura de pirólise. Matérias primas com maiores concentrações de sítios quimicamente reativos carregados negativamente são aqueles que irão apresentar grandes valores de CTC. Os sítios possuidores de carga negativa e que apresentam maior contribuição para o aumento da CTC são aqueles que possuem grupos funcionais contendo O, como por exemplo, carboxílico, fenólico, hidroxila, carbonila, quinona.

Contudo, a CTC diminui com o aumento da temperatura de pirólise. Como a CTC está associada com o teor de oxigênio existente nos grupos funcionais que compõe a parte dos materiais voláteis, o aumento de temperatura realiza a remoção do material volátil constituído pelos grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do material carbonizado resultando na diminuição da CTC (Wang *et al.*, 2013a).

Por outro lado, o aumento da carga superficial total e da concentração de grupos funcionais no biocarvão pode se dar:

- (I) pelas interações da superfície do biocarvão com partículas do solo, matéria orgânica dissolvida, gases, micro-organismos e água (Lehmann e Joseph, 2009) ou,
- (II) pela oxidação da própria superfície do biocarvão: o biocarvão aplicado ao solo com o passar do tempo sofrerá oxidação por mecanismos bióticos e abióticos levando à decomposição das estruturas aromáticas e a formação na sua superfície de grupos funcionais como a carboxila e outros oxigenados, aumentando a carga superficial

negativa e conseqüentemente incorrendo no aumento da CTC (Zimmerman *et al.*, 2010).

A capacidade de realizar a troca de íons se deve aos processos:

- (I) forças de natureza eletrostática: estas forças regem a maior parcela da dinâmica dos nutrientes em relação às plantas;
- (II) ligações de caráter covalente, complexos e quelatos: espécies ligadas covalentemente se tornam menos solúvel e disponíveis às plantas;
- (III) precipitação: resulta na manutenção da eletroneutralidade do sistema e, por conseguinte, trocas iônicas no solo (Luchese *et al.*, 2002).

A capacidade de troca catiônica dos solos antrópicos (TPI) e controle (adjacente) da Amazônia foram apresentados por Novotny *et al.* (2009) (apresentado na Tabela 1 desta tese). A CTC das TPI chegou a apresentar aproximadamente $17 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$ (centimols de carga por kilograma de solo) enquanto os solos controle apresentaram cerca de nove $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$. Cabendo lembrar que esses valores se referem à CTC total, em que se consideram todos os cátions trocáveis do solo ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$). Contudo, os íons H^+ somente são removidos da superfície de adsorção por meio da reação direta com íons OH^- formando água ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Portanto a CTC sem levar em consideração os íons H^+ ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+}$) é denominada CTC efetiva ou pode-se ainda apresentar os valores de saturação por base (SB) que representa a soma dos teores de cátions permutáveis, com exceção do H^+ e Al^{3+} ($\text{SB} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+) \times 100 / \text{CTC}$) em porcentagem de CTC (Ronquim, 2010). Nesse caso a SB para as TPI é de aproximadamente 55 % e para o controle é cerca de 21 %. Ronquim (2010) relata, conforme classificação dos solos de acordo com a SB, que solos que apresentam $\text{SB} \geq 50 \%$ são classificados como solos eutróficos que são férteis e $\text{SB} \leq 50 \%$ são denominados solos distróficos que são pouco férteis.

Os resultados da CTC para os biocarvões são bem diversificados. A matéria prima do biocarvão assim como o método empregado na determinação da CTC podem interferir nos resultados, uma vez que o mesmo método é ajustado para as mais variadas amostras. Os valores de CTC para biocarvões podem variar de 71 mmol Kg^{-1} (Cheng *et al.*, 2008) a 69 cmol Kg^{-1} (Mukherjee *et al.*, 2011), sendo que os maiores valores se referem ao biocarvão proveniente de grama.

Os biocarvões além de exibirem uma grande CTC podem, quando aplicado ao solo, pode aumentar a CTC do meio também. Muitos estudos reportam que o aumento

da CTC dependerá da quantidade de biocarvão adicionado (Gundale *et al.*, 2006; Gaskin *et al.*, 2007; Atkinson *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2011). No estudo de Cheng *et al.* (2006) observaram acréscimo de 90 % da CTC do solo após a aplicação de biocarvão, contudo outros trabalhos reportam que não houve mudanças na CTC do solo após a incorporação de biocarvão (Brewer *et al.*, 2011; MÉNDEZ *et al.*, 2012). Assim sendo, não podemos presumir uma simples relação linear entre a quantidade de biocarvão adicionado e o aumento da CTC do solo, pois uma vez aplicado o material carbonizado está suscetível a sofrer oxidação (biótica ou abiótica) do carbono instável promovendo o aumento dos grupos ácidos de superfície e, por conseguinte o aumento também da CTC do solo (Song *et al.*, 2012).

3.2.1.5 pH

A calagem (ação de adubar a terra com cal para corrigir a acidez do solo) é necessária para o sistema agrícola, pois a adição de fertilizantes minerais leva a um solo cada vez mais ácido. De forma a reagir a essa acidez uma propriedade importante é a capacidade de tamponamento. A capacidade de tamponamento do solo é sua habilidade de resistir a mudanças de pH. Solos com uma alta CTC possuem uma alta capacidade de tamponamento, ou seja, alta habilidade de agir contra a mudança de pH. Assim, uma CTC abundante determina a capacidade de tamponamento em solos.

Em solos ácidos o aumento de pH relacionado a aplicação de biocarvão se deve ao acréscimo do teor de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, como por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , que estão presentes nas cinzas do biocarvão. O uso do biocarvão pode proporcionar aumento de 0,4 a 1,0 unidade de pH no solo (Mikan e Abrams, 1995). Apesar de já ter sido relatado por Mbagwu e Piccolo (1997) um aumento de 1,2 unidades, saindo de pH 5,4 e indo para pH 6,6 após a aplicação do material carbonizado ao solo.

A disponibilidade de nutrientes é também uma função do solo ou pH do solo. A utilização de biocarvão pode elevar o pH e esta elevação influenciar na disponibilidade de P (muito dependente do pH). Por exemplo, em solos ácidos ($\text{pH} < 4$) formam-se substâncias insolúveis de fosfato de alumínio e fosfato de ferro, contudo em solos alcalinos ($\text{pH} > 8,5$) regem os fosfatos de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) que são insolúveis. A

adição de biocarvão, que tem uma elevada capacidade de troca iônica pode alterar a disponibilidade de P pela alteração do pH. Nesse caso podemos ter duas situações:

- Biocarvões frescos: estes materiais possuem uma elevada capacidade de troca aniônica em uma faixa de pH ácido. Estes sítios positivos que possibilitam realizar trocas de ânions irão competir com os sítios do Al^{3+} e do Fe^{2+3+} pela sorção do P. Assim a superfície do biocarvão pode reter P e viabilizar mais tarde para ser disponibilizado para a planta (DELUCA *et al.*, 2009);
- Biocarvões com mais idade: Devido ao processo de oxidação do biocarvão e formação de grupos funcionais ácidos decorrentes da degradação biótica e abiótica no meio, os sítios de troca aniônica na superfície do biocarvão diminuem e os sítios de troca catiônica se desenvolvem. Como consequência do aumento da CTC, o pH do meio diminui. A magnitude dessa mudança de pH no solo pelo biocarvão pode depender largamente da quantidade de cátions básicos (Tyron, 1948) bem como a temperatura de produção do biocarvão (Mattson e Mark, 1971). Estes sítios negativos que possibilitam realizar trocas de cátions podem influenciar na força de interação iônica do P com o Al^{3+} , Fe^{2+3+} e Ca^{2+} ou podem atuar na sorção superficial pelas moléculas orgânicas quelantes e não precipitar P. Exemplos de moléculas quelantes de íons Al^{3+} , Fe^{2+3+} e Ca^{2+} : ácidos orgânicos simples, ácido fenólico, aminoácidos e proteínas complexas ou carboidratos (Deluca *et al.*, 2009).

3.2.1.6 Área superficial específica

A área superficial específica do biocarvão pode desempenhar um papel de grande relevância nos processos do solo, influenciando nas funções essenciais para a fertilidade, englobando água, ar, ciclagem de nutrientes e atividade microbiana.

A determinação da área superficial específica é feita pela porosidade do biocarvão e os poros são classificados de acordo com seu diâmetro interno (Downie *et al.*, 2009):

- Microporos: poros com diâmetro $< 2\text{nm}$;
- Mesoporos: poros com diâmetro entre 2nm e 50 nm ;
- Macroporos: poros com diâmetro $> 50\text{ nm}$.

Os microporos são responsáveis pela alta capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões como gases e solventes comuns. Os mesoporos estão relacionados com os processos de adsorção sólido-líquido. E os macroporos são relevantes para funções vitais do solo como aeração, hidrologia e habitat para uma variedade de micro-organismos benéficos, como micorrizas e bactérias (Downie *et al.*, 2009).

A limitada capacidade de solos arenosos para reter água e nutrientes de plantas é parcialmente relacionada à pequena área superficial das partículas do solo. Areia grossa tem uma baixa área superficial de aproximadamente $0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e areia fina cerca de $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Já a argila tem comparativamente uma grande área superficial, variando de $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a caulinita a aproximadamente $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a montmorilonita de Na. Solos contendo uma grande fração de argila podem ter uma capacidade total de retenção de água alta, mas uma inadequada aeração. O alto conteúdo de matéria orgânica tem demonstrado superar o problema do excesso de água em solos argilosos e também aumentar o teor de água em solos arenosos. O biocarvão tem a capacidade de mudar a natureza física do solo. A área específica do biocarvão pode ser mais alta que a areia e comparável ou maior do que a argila e, por conseguinte, causar um aumento líquido na área superficial total do solo quando adicionado como gerenciador (Downie *et al.*, 2009).

Keiluweit *et al.* (2010) apresentam valores de área superficial para os biocarvões de madeira e grama em função da temperatura de pirólise. Para ambas as biomassas ocorreu um grande aumento de área superficial ao mudar a temperatura de pirólise de 400°C para 500°C , saindo de $28,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $8,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e alcançando $196 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para as biomassas de madeira e grama, respectivamente. A porosidade do biocarvão aumenta significativamente entre 400°C e 600°C , e pode ser atribuído ao aumento de liberação das moléculas de água pela ação da dehidroxilação como ativador de poros e agente de ativação, embora crie poros muito pequenos no biocarvão. Este aumento na porosidade resulta em significativo aumento na área superficial pela ordem de magnitude (Chan e Xu, 2009).

A temperatura exerce uma grande influência nas mudanças da estrutura química do biocarvão. Com o aumento de temperatura cresce a perda de massa (redução de sólidos voláteis) e como consequência a formação de poros, que contribuem para a elevação da área superficial do composto (Krull *et al.*, 2003). Ainda em temperaturas

mais elevadas de carbonização ocorre a eliminação de alguns grupos funcionais de superfície e consequentemente a redução da capacidade de reter cátions. Entretanto, devido à alta porosidade, o biocarvão irá apresentar uma alta área superficial e o tornar vulnerável à oxidação do meio que consequentemente elevará a CTC. Assim, a perda de grupos funcionais reativos em altas temperaturas pode ser compensada ao longo do tempo por meio da oxidação superficial do biocarvão no meio ambiente (Hossain et al., 2011; Nachenius et al., 2013; Stewart et al., 2013).

3.2.1.7 Quantidade de carbono lábil

O biocarvão é composto por duas fases de carbono, uma porção de carbono lábil ou lixiviável e outra de carbono estável, sendo que a primeira exibe uma cadeia alifática (na forma de carbono amorfo) mais rapidamente mineralizável e predomina em temperaturas de pirólise mais baixas, a segunda é estável e apresenta uma cadeia aromática (na forma de carbono turboestrático) que é oxidada mais lentamente, produzindo grupos funcionais, como por exemplo, o ácido carboxílico, e formada a temperaturas mais elevadas (Lehmann e Joseph, 2009; Keiluweit *et al.*, 2010; Nguyen *et al.*, 2010).

A maior diferença química entre o biocarvão e a matéria orgânica é que no sólido carbonizado a estrutura aromática é bem mais elevada, e mais especificamente, a ocorrência de estruturas aromáticas fundidas proporcionando uma grande rede de duplas ligações conjugadas em contraste com outras estruturas aromáticas da matéria orgânica do solo, tais como a lignina (Schmidt e Noak, 2000).

Os biocarvões produzidos a baixas temperaturas quando aplicados ao solo sofrem uma elevada mineralização devido a grande quantidade de carbono lábil (Hamer et al., 2004; Kuzyakov et al., 2009; Nóbrega, 2011). Este processo deve-se ao desenvolvimento de micróbios que são adaptados para atender rapidamente às fontes de carbono recentemente disponibilizadas. Outros fatores que também podem estar relacionados com a elevada mineralização: acréscimo de N, outros minerais ou substratos que promovem a atividade microbiana, melhoria do arejamento do solo, da umidade ou estrutura (Kuzyakov *et al.*, 2009).

O “biocarvão fresco”, aquele que foi recentemente produzido, não é totalmente inerte no solo, apresenta uma parte de carbono lábil que pode ser decomposto a curto

prazo, pois este carbono lábil se encontra disponível para os micro-organismos do ambiente utilizarem como forma de energia. Essa parcela de carbono lábil não é proveniente das substâncias carbonizadas duradoura do biocarvão, mas originária de parte das substâncias condensáveis do bio-óleo que foram incorporados pelo biocarvão durante o resfriamento (Smith *et al.*, 2010).

3.3 ÁREAS DE ATUAÇÃO DO BIOCARVÃO

Frente às propriedades que o biocarvão possui as cinco potenciais áreas onde o biocarvão pode ser usado na gestão ambiental inclui: (i) melhoramento do solo, (ii) reciclagem de resíduos, (iii) mitigação das mudanças climáticas, (iv) produção de energia e (V) remediação da poluição de solos e águas.

3.3.1 Melhoramento do solo

Devido às propriedades dos biocarvões, principalmente por possuir elevadas quantidades de carvão orgânico, uma variedade de propriedades físico-químicas e biológicas do solo podem ser potencializadas, como por exemplo:

(1) decréscimo na lixiviação de nutrientes essenciais para o crescimento vegetal. O biocarvão pode contribuir para essa questão ao contar com a presença de grupos funcionais reativos, como por exemplo, grupos carboxílicos. Essa característica do biocarvão disponibiliza por maior tempo os nutrientes essenciais para as plantas e consequentemente diminui gastos com adubações químicas extras.

(2) controle do pH do solo. Geralmente o biocarvão tem um pH de neutro a alcalino, apesar de biocarvões ácidos já terem sido reportados (Sohi *et al.*, 2009). O pH do biocarvão irá depender de uma gama de fatores, como por exemplo, tipo de matéria-prima e o processo termoquímico de produção. Valendo destacar os biocarvões de pH alcalino que podem proporcionar um efeito de calagem em solos ácidos, possibilitando assim um aumento na produtividade da planta. A extensão do efeito de calagem do biocarvão depende da sua capacidade de neutralização que, está relacionada à matéria-prima e à temperatura de pirólise. Zweiten *et al.* (2010) apresentam um biocarvão feito a

partir de resíduos da fábrica de papel e pirolisado em 550 °C possuindo um efeito de calagem de aproximadamente 30 % do calcário (CaCO_3);

(3) aumento da população e atividade microbiana nos solos administrados com biocarvão (Verheijen *et al.*, 2010; Lehmann *et al.*, 2011). Biocarvões com porosidade e pH adequados favorecem o desenvolvimento e crescimento da diversidade biológica do solo, pois o biocarvão pode servir de abrigo para organismos benéficos, como fungos, actinomicetos, entre outros.

(4) melhoria na capacidade de retenção de água. Glaser *et al.* (2012) reportam um aumento de 18 % na capacidade de retenção de água quando biocarvão é adicionado ao solo. Essa capacidade de retenção de água no solo está relacionada à hidrofobicidade e área superficial do biocarvão;

(5) aumento da estabilidade dos compostos de carbono para atuação como sequestradores de carbono.

Em um experimento recente de longo prazo realizada por Singh *et al.* (2012) estimaram que o tempo médio de residência do carbono em biocarvões varia de 90 a 1600 anos, dependendo dos componentes de carbono de estabilidade intermediária e lábil. A presença de estruturas orgânicas internas semelhantes a do grafite contribui para que o biocarvão tenha sua recalcitrância mantida por um maior período de tempo, caracterizando um sistema de sequestro de carbono negativo mais eficiente.

3.3.2 Reciclagem de resíduos

Segundo as projeções que constam no relatório da Agência para Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO) e da Organização para Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OCDE) o Brasil terá uma expansão superior a 40 % nos próximos dez anos no setor de produção agrícola, conseqüentemente, gerando grandes quantidades de resíduos de biomassa. Esses resíduos tornam-se uma fonte de produção de bicarvão, ou seja, uma alternativa rápida, econômica e favorável para atender a demanda da destinação dos resíduos orgânicos.

Em resumo qualquer tipo de biomassa serve para a fabricação de biocarvão, contudo esses biocarvões apresentaram diferenças química (como por exemplo, teores de lignina, extrativos, celuloses, hemiceluloses), física (como por exemplo, porosidade, superfície específica) e morfológica (forma e aparência externa).

Um outro fator preponderante na determinação das características do biocarvão produzido será as condições da pirólise: tempo de residência, taxa de aquecimento, tempo de permanência, ambiente de reação.

3.3.3 Mitigação das mudanças climáticas

Um dos grandes desafios do mundo moderno é conter as mudanças climáticas. As emissões antropogênicas principalmente de CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano) e N₂O que são liberados pela queima de combustíveis fósseis bem como a decomposição da matéria orgânica acima e abaixo do solo são os gases que merecem atenção especial. Vários têm sido os esforços no que se refere em reduzir evitáveis emissões de gases do efeito estufa ou compensar inevitáveis emissões (como por exemplo, sequestro de carbono no solo). As estratégias de sequestro variam de reflorestamento em ecossistemas terrestres até o bombeamento de CO₂ nas profundezas do oceano em camadas geológicas. Tendo que mais de 80 % dos estoques de carbono orgânico estão contidos no solo, o sequestro de carbono se torna uma alternativa atraente.

A realização da pirólise da biomassa produzindo biocarvão altera a dinâmica de transformação do carbono em relação ao sequestro de carbono. Após o tratamento térmico, cerca de 50 % de carbono presente na biomassa é liberada e o restante transformado em biocarvão, composto estável. Comparativamente, o carbono presente no biocarvão sofrerá decomposição mais lentamente ao longo do tempo do que sua matéria prima precursora não carbonizada, podendo levar de centenas a milhares de anos a permanência do biocarvão no solo, como pode ser observado para o caso das Terras Pretas de Índios da Amazônia, que recebeu uma grande quantidade de materiais carbonizados, resíduos da queima de biomassa pelos povos Ameríndios e que permanecem até os dias de hoje na região (Verheijen et al., 2010).

A recalcitrância do biocarvão pode ser atribuída à presença predominante de compostos aromáticos. O biocarvão produzido a baixa temperatura (< 600 °C) é

caracterizado principalmente por conter estruturas amorfas e cristalitos turboestráticos (folhas de grafeno desordenados – Figura 3). Conforme ocorre o aumento da temperatura de carbonização, acima de 600 °C, as folhas de grafite irão se ordenando (Figura 4). Um outro fator que pode influenciar na recalcitrância do biocarvão é a quantidade de minerais presentes na matéria prima, contudo este tópico deve ser estudado mais a fundo.

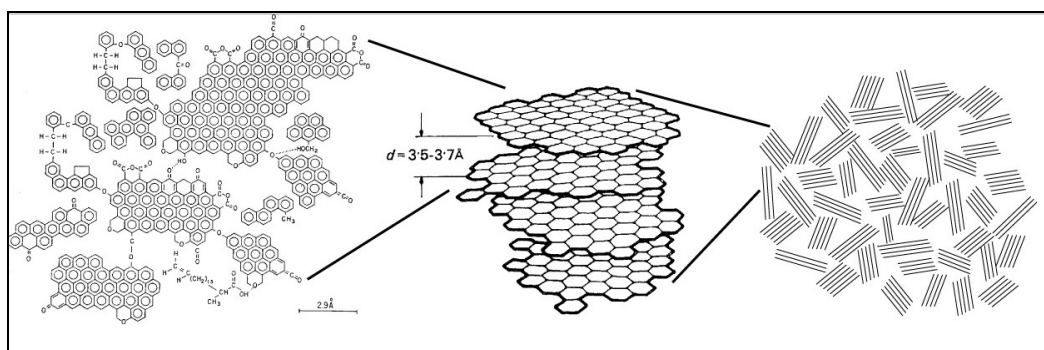


Figura 3 – Estrutura do carbono turboestrático.

FONTE: <http://bekbiochar.pbworks.com/f/1276665510/Black-Carbon-Structures.jpg>

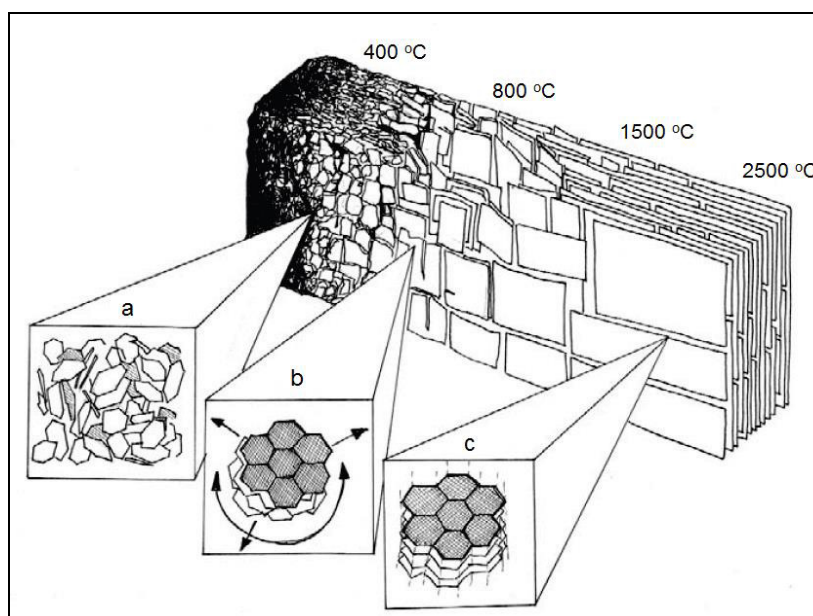


Figura 4 – Estrutura do biocarvão com o aumento de temperatura.

FONTE: LEHMANN E JOSEPH (2009)

Lehmann et al. (2006) avaliam que utilizando os resíduos florestais, agrícolas e urbanos para a produção de biocarvão pode-se chegar a um potencial global de sequestro de carbono de aproximadamente 0,16 Gt/ano. Adicionalmente, Lehmann e Joseph (2009) presumem que desviando 1% ao ano da biomassa vegetal do seu ciclo natural de absorção de C para a fabricação de biocarvão teríamos a mitigação de cerca de 10 % da atual taxa de emissões antrópicas.

3.3.4 Produção de energia

Adicionalmente, outro uso potencial benéfico de conversão de resíduos da biomassa em biocarvão é a produção de bioenergia durante os processos de pirólise rápida e lenta. Essa bioenergia produzida pode ser usada como uma alternativa ao uso de energia fóssil com o diferencial de apresentar baixa emissão de CO₂ fóssil, além do que, metade do carbono fixado na biomassa durante o processo de fotossíntese é retido no sólido pirolisado (Woolf *et al.*, 2010). Complementarmente, a produção de biocarvão está atrelada às características da biomassa usada no processo e às condições de pirólise, que serão abordadas a seguir.

3.3.5 Remediação da poluição de solos e águas

Os contaminantes ambientais que chegam às águas (superficiais ou subterrâneas) ou aos solos são provenientes das mais variadas fontes (fontes industriais, residências, comerciais). Esses contaminantes advindos das atividades antropogênicas de natureza orgânica ou inorgânica levam à degradação dos ecossistemas circundantes. No âmbito de remediar os danos que causam esses poluentes ao meio ambiente tecnologias vêm sendo estudadas, com destaque para aquelas que agem na redução da biodisponibilidade dos contaminantes, reduzindo sua acumulação e toxicidade em animais e plantas. A remediação ambiental utilizando-se do biocarvão pode bem sucedida com benefícios adicionais de fertilização do solo e mitigação da mudança climática (Cao *et al.*, 2011; Sohi, 2012).

A eficácia de gestão de biocarvão em contaminantes depende da carga superficial, área superficial e distribuição do tamanho de poro. O êxito da atuação do

biocarvão é regido pela extensão de contaminantes que pode reter em seus sítios ativos e o tempo de duração do complexo BC-contaminante.

As temperaturas relativamente elevadas de pirólise geralmente produzem biocarvões que são eficazes na absorção de contaminantes orgânicos por aumento da área da superfície, a microporosidade e a hidrofobicidade. Já biocarvões obtidos a baixas temperaturas são mais apropriados para a remoção de contaminantes orgânicos polares / inorgânicos por grupos funcionais contendo oxigênio, atração eletrostática, e precipitação.

3.3.5.1 Contaminantes inorgânicos

Dado que os contaminantes inorgânicos podem ser de natureza positiva (cátions) ou de natureza negativa (ânions), no entanto a ênfase maior é dada aos cátions, particularmente os metais pesados no ambiente, por representarem graves ameaças para a saúde mesmo em baixas concentrações. Alguns são venenos cumulativos, capazes de assimilação, armazenamento e concentração por organismos expostos a longos períodos em baixas concentrações. São originários de uma variedade de fontes antropogênicas tais como, mineração, fundição, acabamento de metais, fertilizantes, esterco animal, pesticidas, gasolina com chumbo, produção de bateria, águas residuais e lodo de esgoto (Adriano, 2001; Ok *et al.*, 2011; Usman *et al.*, 2012; Lim *et al.*, 2013). Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais não são biodegradáveis e sua biodisponibilidade o torna altamente tóxico para os seres vivos (Adriano, 2001; Zhang *et al.*, 2013c). Para adsorver metais de solos e águas o biocarvão vem sendo aplicado.

Os mecanismos que levam os íons positivos e íons negativos a serem sorvidos pelo biocarvão podem ser resumidos na Figura 5.

Na Figura 5 (I) os contaminantes metálicos podem complexar eletrostaticamente com a superfície externa do biocarvão ao ocuparem os sítios de cátions trocáveis, como por exemplo, K^+ e Na^+ . Outro processo ilustrado na Figura 5 (II) é a atração de contaminantes negativos pela superfície do biocarvão carregado positivamente, como por exemplo, a desfluoretação de águas subterrâneas utilizando biocarvão de pinus. Essa sorção pode ser tanto eletrostática como por difusão para porções do biocarvão ou precipitação (Mohan *et al.*, 2012). Ou ainda a complexação do contaminante catiônico com grupos funcionais, tais como carboxil e hidroxil, onde os

metais carregados positivamente são atraídos por grupos negativos da superfície (Figura 5 – III). A sorção de Cr (VI) em biocarvões tem sido atribuída à ligação com sítios ativos do biocarvão carregado negativamente após sua redução para Cr (III) pelos grupos funcionais contendo enxofre (Dong *et al.*, 2011; Choppala *et al.*, 2012; Bolan *et al.*, 2013). E ainda a descontaminação de metais em solos e água pode ser por precipitação (Figura 5 – IV) pelo contato com íons presentes no biocarvão que possibilitam formar compostos insolúveis. Um exemplo é a precipitação de Pb^{2+} com fosfato presente no biocarvão derivado de resíduos de laticínios (rico em P) em água avaliado por Cao e Harris (2010).

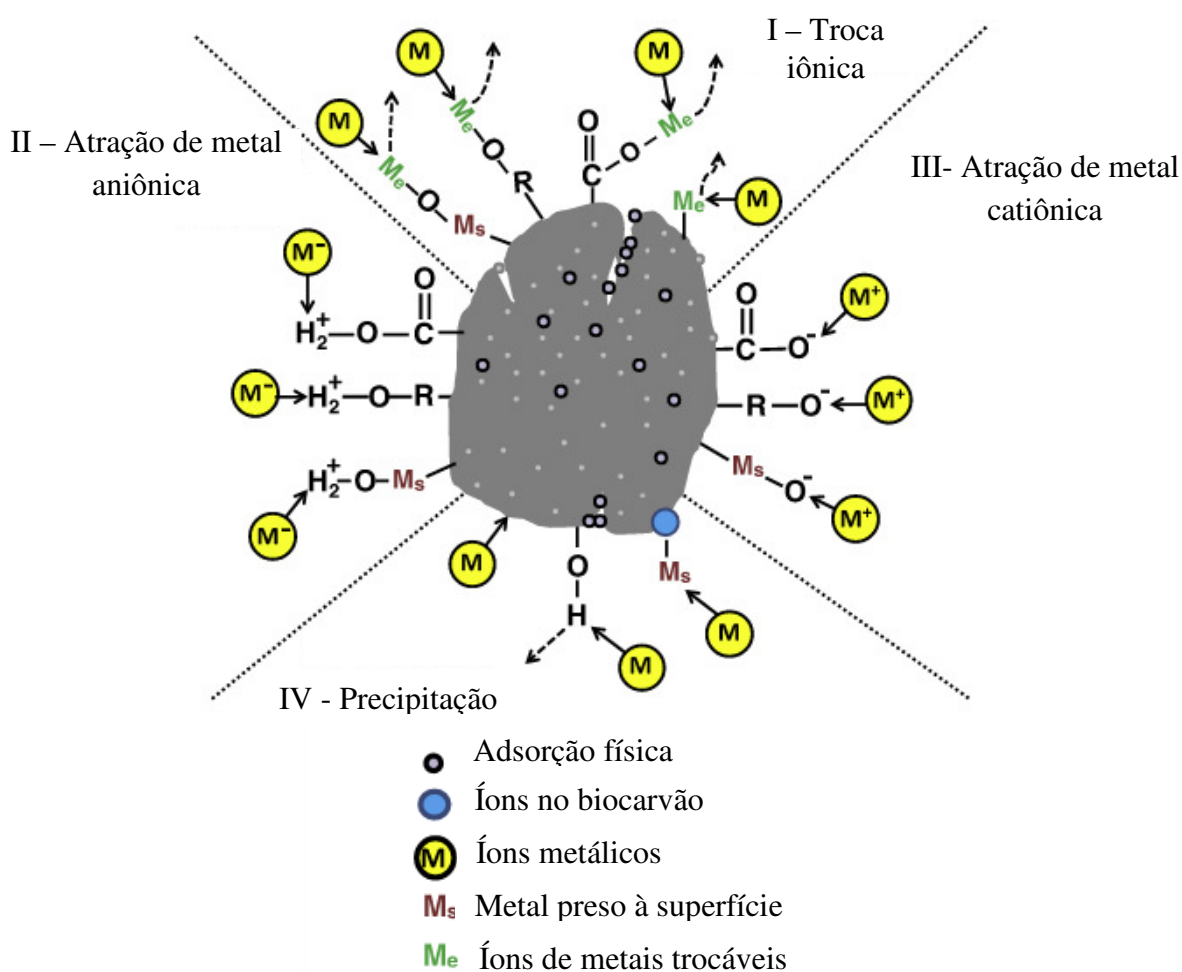


Figura 5 – Ilustração dos tipos de interações entre o biocarvão e os contaminantes inorgânicos.

FONTE: AHMAD *et al.* (2014)

3.3.5.2 Contaminantes orgânicos

O biocarvão pode ser usado na remoção de contaminantes orgânicos tais como alguns pesticidas (Cao *et al.*, 2009; Kasozi *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013), produtos de cuidado pessoal e farmacêutico (Teixido *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012; Jung *et al.*, 2013), plastificantes (Sun *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013b), corantes (Xu *et al.*, 2011), compostos orgânicos voláteis (Chen *et al.*, 2008; Karakoyun *et al.*, 2011; Ahmad *et al.*, 2012), aditivos de alimentos (Ni *et al.*, 2011).

A área superficial, carga superficial e funcionalidade química são importantes propriedades físico-químicas do biocarvão que influenciam na sorção de contaminantes orgânicos (Zhu *et al.*, 2005). Resumidamente, a sorção de compostos orgânicos é tanto uma função de superfície quanto do volume da parte carbonizada (cristalino, porções similar ao grafeno) e da parte não carbonizada (não cristalino, amorfo, carbono orgânico). A interação de sorbatos orgânicos com biocarvão irá depender também das propriedades química e estrutural dos sorbatos. A sorção de compostos orgânicos pelo biocarvão tem sido proposta a ocorrer por um dos mecanismos a seguir ou ainda pela ocorrência simultânea da combinação destes mecanismos (Zhang *et al.*, 2013a):

(1) Mecanismos de preenchimento de poros: os microporos e pequenos mesoporos (2 nm – 20 nm) são os tamanhos de poros que mais contribuem para a área superficial e assim os que mais influenciam na sorção de espécies orgânicas (Pignatello *et al.*, 2006). Sendo que essa sorção está em função do volume total dos microporos e mesoporos (Nguyen *et al.*, 2007; Hao *et al.*, 2013).

Compostos orgânicos polares e não polares podem, dependendo do biocarvão, ser sorvidos por meio do preenchimento de poros. No trabalho de Kasozi *et al.* (2010) a forte interação do biocarvão de carvalho com o catecol foi atribuído à sorção por meio do preenchimento de poros apesar da ocorrência de outros processos adicionais possam ter ocorrido.

(2) Particionamento: esse processo de sorção se realiza na parte de carbono amorfo do biocarvão (biocarvão produzidos ≤ 400 °C) o qual compreende pequenos compostos (poli)aromáticos e alifáticos, como por exemplo, pirróis, fenóis, cetonas e açúcares (Keiluweit *et al.*, 2010). A sorção por particionamento pode ser observado no biocarvão

de laticínios produzido em baixa temperatura (200 °C) com atrazina (herbicida) (Cao *et al.*, 2009).

(3) Interação hidrofóbica ou adsorção hidrofóbica: esse processo engloba tanto o particionamento quanto a interação hidrofóbica entre o biocarvão e os compostos orgânicos hidrofóbicos. Os biocarvões frescos com baixa oxidação superficial são hidrofóbicos e podem realizar a sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos ou espécies orgânicas neutras ou ionogênicas (que formam íons) por particionamento ou adsorção hidrofóbica. A diferença entre esses dois processos é que a sorção por adsorção hidrofóbica se realiza em superfície sorbentes de baixa energia de hidratação (Murphy *et al.*, 1994; Zhu *et al.*, 2005). Além do mais em um sistema multi-sorbatos, que possuem diferentes coeficientes de partição octanol-água (K_{OW}), ocorrerá interação hidrofóbica se há entre os compostos orgânicos hidrofóbicos comportamentos de sorção competitivos (Murphy *et al.*, 1994).

Chen *et al.* (2011) relatam a ocorrência da adsorção hidrofóbica entre cadeia carbono-flúor das moléculas de sulfonato de perfluor-octano (ácidos perfluoralquil) e o sítio hidrofóbico do biocarvão de palha de milho.

(4) Interação π -aromático e π -cátion: os biocarvões podem atuar como sistemas ricos ou deficientes em elétrons. Isso irá depender do aumento ou redução da densidade de elétrons criada quando o biocarvão é tratado em altas temperaturas (e abaixo da temperatura total de grafitação – 1100 °C) (Zhu e Pignatello, 2005). Os sistemas π -aromáticos de biocarvões obtidos em baixas temperaturas (< 500 °C) possuem espécies que podem servir como aceptores de elétrons (Su *et al.*, 2012). Já os anéis aromáticos ou folhas de grafeno rico em elétrons dos biocarvões preparados a altas temperaturas (> 500 °C) podem servir como doadores de elétrons (Zheng *et al.*, 2013).

Zhang *et al.* (2013a) atribuíram a afinidade de sorção entre a atrazina e o biocarvão do tipoceptor-doador de elétrons em que o substituinte cloro da atrazina na associação com a estrutura π -aromática sejaceptor de elétrons e o carbono aromático da superfície do biocarvão é doador de elétrons. Em estudos anteriores mostram que interações π - π são mais fortes que forças de Van der Waals (Keiluweit e Kleber, 2009).

Por último, biocarvões ricos em minerais tais como aqueles advindos de sólidos de águas residuais ou de animais com grandes quantidades de Fe, Mg, Si, K, ou

Ca podem participar de interações específicas π -cátion com as estruturas poliaromáticas do biocarvão (Oh *et al.*, 2013). Ou ainda, contaminantes metálicos carregados positivamente são adsorvidos pelo BC por meio de interações eletrostáticas estabelecidas com os elétrons π do sistema aromático (Harvey *et al.*, 2011).

(5) Interação eletrostática: compostos orgânicos ionizáveis e iônicos são sorvidos por mecanismos eletrostáticos (Zheng *et al.*, 2013). Sorbatos iônicos são atraídos por sorbentes com superfície carregada opostamente. Compostos orgânicos catiônicos serão sorvidos na superfície de biocarvões que são carregados negativamente, enquanto compostos orgânicos aniônicos serão sorvidos na superfície de biocarvões que são carregados positivamente.

Nos estudos de Xu *et al.* (2011) e Qui *et al.* (2009) acompanharam a adsorção de corantes catiônicos, violeta de metilo e rodanina, respectivamente, a partir da água. Essa atração eletrostática pode ser facilitada pela superfície do biocarvão que geralmente é carregada negativamente. Biocarvão altamente polar, produzido em baixa temperaturas de pirólise ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), são ricos em grupos funcionais receptores de elétrons. (Keiluweit *et al.*, 2010). Esses grupamentos podem interagir com os contaminantes catiônicos com facilidade. Já biocarvões derivados de altas temperaturas possuem grupos funcionais ricos e pobres em elétrons sendo capazes de interagir com aceptores e doadores de elétrons.

(6) Ligação de hidrogênio: compostos orgânicos polares podem ser sorvidos pelo biocarvão por meio da ligação de hidrogênio (Sun *et al.*, 2011). A grande quantidade de grupos polares na superfície do biocarvão favorece a sorção de água que por sua vez proporciona a ligação de hidrogênio entre os elementos eletronegativos contidos nos sorbatos orgânicos e o biocarvão (Su *et al.*, 2012). A sorção de ftalato de butil-benzil pelo biocarvão de madeira, por exemplo, foi atribuída a ligação de hidrogênio entre grupos doadores de H ou moléculas de água no biocarvão e átomos de O no grupo éster do ftalato de butil-benzil (Su *et al.*, 2012).

3.4 MATÉRIAS PRIMAS E PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

Uma variedade de matérias primas e processos termoquímicos podem ser usados para a produção de biocarvão. Potenciais matérias primas incluem todos os materiais de origem biológica (orgânica) e biomassa lignocelulósica. O último citado é uma escolha óbvia como principal matéria prima porque este é o material produzido biologicamente mais abundante. Já o uso de resíduos de biomassa para a produção de biocarvão não somente é econômico como também benéfico. Os resíduos de biomassa que têm sido amplamente utilizadas para produzir biocarvão incluem resíduos de colheitas, resíduos florestais, esterco animal, resíduos de processamento de alimentos, resíduos de fábrica de papel, resíduos sólidos urbanos e lodo de esgoto (Brick, 2010; Chen *et al.*, 2011; Cantrell *et al.*, 2012; Enders *et al.*, 2012). Cabe destacar que, pirólise de resíduos de biomassa, designadamente o estrume animal e de lodo de esgoto, mata quaisquer micro-organismos presentes, reduzindo assim os efeitos na saúde ambiental (Lehmann e Joseph, 2009). No entanto, a persistência de metais tóxicos no biocarvão produzido a partir de lodo de esgoto e resíduos sólidos urbanos deve ser cuidadosamente tratada antes da aplicação de longo prazo para os solos (Lu *et al.*, 2012).

O processo de degradação termal inclui conversão hidrotermal, torrefação, pirólise lenta, pirólise rápida, gaseificação e várias outras permutações. Eles são distinguidos principalmente pela presença ou ausência de água livre, tempo de residência da matéria prima, disponibilidade de O₂ atmosférico, rampa de aquecimento, gás do ambiente (por exemplo, presença de N₂ ou vapor), temperaturas e pressão utilizados. A conversão hidrotermal ocorre quando a matéria prima, imersa em água, é aquecida entre 180 °C e 250 °C em um recipiente selado e pressão autógena (de 0,5 MPa a 1 MPa) por período de várias horas a um período de até 24 horas (Titirici *et al.*, 2007). Torrefação envolve aquecimento de matéria prima entre 200 °C e 300 °C em baixa velocidade de aquecimento ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sob uma atmosfera anóxica em pressão próxima a ambiente (Ferro *et al.*, 2004; Bergman e Kiel, 2005). Pirólise lenta caracteriza-se por um aquecimento lento e o uso de uma temperatura relativamente baixa, proporcionando rendimentos maiores de biocarvão quando comparada à pirólise rápida. Esta última utiliza-se de uma taxa aquecimento rápido e temperatura entre 400 °C e 550 °C. Enquanto a primeira pirólise pode proporcionar um rendimento de

aproximadamente 35 % de biocarvão, na segunda pirólise o rendimento é de aproximadamente 15 % (Lehmann e Joseph, 2009). A gaseificação foca-se em temperaturas elevadas de processo (800 – 900 °C) para a obtenção de combustíveis gasosos oriundos da biomassa (Goyal *et al.*, 2008). Frente à variedade de processos térmicos para tratamento da biomassa, as características do material a se trabalhar (por exemplo, material orgânico biológico com tamanho de partícula mediana) juntamente com o objetivo do trabalho (obtenção de biocarvão em rendimentos maiores possíveis que resguardecam características importantes para atuar no solo), definiram como meio de processamento (degradação termal) para este trabalho a pirólise lenta.

Outro motivo para a escolha das condições de pirólise se refletiu na propriedade de atuação do biocarvão como gerenciador do solo, mais especificamente na forma de retenção de moléculas. Essa retenção pode ser feita por adsorção, e neste caso biocarvões obtidos às altas temperaturas são os mais indicados, por proporcionarem área superficial e porosidade altas para atuarem na retenção de moléculas (Angin *et al.*, 2013). Entretanto pode ocorrer a retenção também por meio de interações químicas, que neste caso seriam uma união mais efetiva entre o biocarvão e a molécula a ser retida, uma vez em que envolve ligações químicas, que proporcionam menores perdas de moléculas para o ambiente por lixiviação. Para que ocorra a retenção por meio de ligações químicas, o biocarvão deverá possuir grupos reativos em sua superfície, como seria o caso de grupos carboxílicos, para efetuar essas ligações. Nesse tipo de retenção a disponibilidade de moléculas para o ambiente pode ser melhor controlado pela planta conforme a necessidade. No caso de biocarvões serem preparados a altas temperaturas, praticamente todos os grupos oxigenados e nitrogenados (grupos reativos) disponíveis para ligação, quando presentes na matéria orgânica precursora, irá se desprender no material sólido durante o aquecimento. Uma das alternativas é a pirólise do material orgânico em alta temperatura ou em alta pressão para obtenção de um carvão com estrutura carbônica altamente estável seguida de funcionalização na superfície, que proporcionará os grupos de interesse para atuar na retenção de moléculas por meio de ligações químicas (Xue *et al.*, 2012). Contudo, o presente trabalho se dispôs a trabalhar em baixa temperatura de pirólise de modo a conservar o máximo possível dos grupamentos reativos que participaram das ligações com as moléculas de interesse, sem que haja a necessidade de realização de duas etapas: a produção de carvão e posterior funcionalização.

3.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A pirólise é um processo físico-químico no qual a matéria é aquecida a temperaturas relativamente baixas (de até 400 °C - apesar de outras literaturas abordarem temperaturas mais elevadas para caracterizar este processo térmico) em atmosfera não oxidante, ou seja, na ausência de oxigênio ou na presença de um fornecimento limitado de oxigênio (Lehmann e Joseph, 2009).

O processo tradicional, conhecido como pirólise lenta, se caracteriza por ocorrer a baixas taxas de aquecimento ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), elevados tempos de residência (dependente do próprio processo – minutos a horas, ou até mesmo dias) e pode ser utilizada partículas maiores de vários centímetros de dimensão. A pirólise rápida é o processo realizado a elevadas taxas de aquecimento (entre $600\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), pequenos tempos de residência (de 5 a 10 segundos) da biomassa no reator e requer finas partículas. Como resultado deste processo é produzido, principalmente, vapores e aerossóis, além de certa quantidade de carvão vegetal (Lehmann e Joseph, 2009; Gómez *et al.*, 2000).

Durante a pirólise a biomassa é convertida em três produtos (Lehmann e Joseph, 2009; Roberts *et al.*, 2010):

- 1. Líquido:** é comumente chamado de bio-óleo, diesel verde ou óleo de pirólise;
- 2. Sólido (carvão):** entre suas várias aplicações destaca-se o uso como condicionador de solo (denominado por biochar ou biocarvão) ou como fonte de energia.
- 3. Gás ou biogás (não condensável):** contém principalmente monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), além de gases de síntese (também chamado de syngas ou gás de pirólise) como hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e mais hidrocarbonetos.

As proporções dos compostos supracitados dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado (Özçimen, Karaosmanoglu, 2004; Cortez, Lora e Gómez, 2008; Roberts *et al.*, 2010).

O processo de pirólise pode ser resumido em três etapas principais:

- Primeira etapa (entre a temperatura ambiente e 180 °C): com caráter fortemente endotérmico, a matéria orgânica absorve calor, liberando a umidade em forma de vapor de água. Entre 110 °C e 180 °C ocorrem reações de desidratação que envolve os grupos - OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos.
- Segunda etapa (entre 180 °C e 370 °C): entre 180 °C e 290 °C ocorre degradação parcial da hemicelulose em celulose e lignina, além da formação do composto intermediário levoglucosan e liberação de quantidades moderadas de CO, CO₂ e ácido acético em forma de voláteis. Aos 290 °C é alcançada a máxima taxa de degradação da hemicelulose, e em 370 °C para a celulose. Entre 290 °C e 370 °C ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, gerando-se uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos e altas concentrações de CO, H₂, CH₄ e CO₂, além da formação de ácido acético, metanol e acetona. Conforme o aumento da temperatura se torna predominante a geração do alcatrão, um líquido viscoso, de coloração escura e odor forte.
- Terceira etapa (acima de 370 °C): há a completa degradação da lignina, sendo esta responsável pela formação de cerca de 50 % do carbono fixo no material sólido, principalmente sob a forma de estruturas aromáticas condensadas. Além da formação de alcatrões pesados e alguns hidrocarbonetos.

3.5.1 Parâmetros de influência na pirólise

A qualidade e as proporções das frações sólidas, líquidas e gasosas resultantes do processo de pirólise são influenciadas diretamente pelo tipo de biomassa e os parâmetros deste processo, tais como: temperatura, tempo de residência, velocidade de aquecimento, pressão, tipo de atmosfera e uso de catalisadores. (Cortez *et al.* 2008)

3.5.1.1 Tipo de biomassa

Conforme Lehmann e Joseph (2009), o biochar pode ser feito a partir de uma variedade de biomassas de diferentes propriedades físicas e químicas. Inclui tipos de matérias primas adequadas, mas não restrito a, culturas bioenergéticas dedicadas,

resíduos florestais e de colheita ou resíduos orgânicos (Bridgwater, 1999). As principais diferenças nas propriedades da matéria prima que são relevantes para as propriedades do biochar como condicionador de solo incluem:

- Porcentagem de lignina, celulose, hemicelulose e outros compostos orgânicos minoritários (Demirbas, 2001; Lehmann *et al.*, 2006);
- Porcentagem e composição de inorgânicos (Raveendran *et al.*, 1995; Nik-AzaR *et al.*, 1997);
- Porcentagem de outros materiais além da biomassa original (por exemplo, borra de papel) (HRL, 2005);
- Porosidade;
- Tamanho de partícula (Bridgwater, 1999; Zanzi *et al.*, 2002);
- Teor de umidade (Moghtaderi, 2006);

3.5.1.2 Temperatura

O rendimento de biocarvão diminui com o aumento de temperatura (como pode ser observado no exemplo da Tabela 2) e a relação rendimento-temperatura é diferente com diferentes matérias primas. Com o aumento de temperatura (entre 150 °C a 550°C) ocorre um gradual decréscimo nas quantidades de OH e CH₃ e aumento em C=C, sugerindo uma mudança estrutural de alifática para aromática de C na estrutura do biocarvão. Enquanto biocarvões preparados em altas temperaturas (500 °C a 700 °C) são bem carbonizados e possuem uma alta área superficial, em contraste, biocarvões formados em baixas temperaturas (300 °C a 400 °C) são parcialmente carbonizados e têm baixa área superficial. Contudo vale destacar que, em consequência, biocarvões a baixa temperatura possuem grandes quantidades de grupos funcionais de superfície ácido-base que podem contribuir como trocadores de cátions e ânions no ambiente (Lehmann e Joseph, 2009).

Tabela 2 – Composição química da fração sólida obtida com a pirólise de eucalipto em função da variação da temperatura

Temperatura	C (massa %)	H (massa %)	N (massa %)	O (massa %)	Rendimento (massa %)
100	44,63	5,81	0,22	48,84	-
230	50,32	5,82	0,56	42,40	87,50
250	53,87	5,47	0,17	39,89	81,50
300	61,96	4,17	0,70	32,17	67,00
450	86,41	2,99	0,61	9,19	27,00

FONTE: ADAPTADO DE FELFLI (2003)

3.5.1.3 Tempo de residência

Observou-se que quanto maior o tempo de residência da amostra maior é a fração sólida e menores são as frações voláteis (líquidos e gases). De acordo com Gómez *et al.* (2000) pequenos tempos de resistência geram principalmente gases enquanto elevados tempos de residência visam maximizar a produção de biochar ao custo de minimizar a produção de bio-óleo e “syngas”.

3.5.1.4 Velocidade de aquecimento

A influência deste parâmetro se dá de forma que se a pirólise ocorrer com aumento muito rápido da temperatura a formação de frações voláteis é favorecida. Por outro lado, se a pirólise ocorrer com lento aumento da temperatura a formação de sólidos se destaca.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS PARA PREPARAÇÃO DE BIOCARVÃO

- Barcas de porcelana para manter o material dentro do forno cilíndrico;
- Forno cilíndrico controlado por computador da marca EDG, modelo FT-40;
- Moinho de bolas da marca *bp engenharia*, modelo CB2T, com bolas de porcelana de cerca de 3 cm de diâmetro;
- Tubo interno do forno, de vidro, com diâmetro de 5 cm;
- Moinho de facas do tipo Willye, modelo TE 650.

4.2 BIOMASSAS UTILIZADAS

- Farelo de mamona obtido da produção de biodiesel, adquirido da empresa A Azevedo, Comércio de Óleos Ltda.
- Serragem de eucalipto e serragem de pinus doados pela madeireira Debortoli e Simões Ltda.
- Cascas de Coco da Bahia adquirida da indústria alimentícia.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Produção de biocarvão

Para a produção do biocarvão, bio-óleo e biogás primeiramente moeu-se o farelo de mamona em um moinho de bolas da marca *bp engenharia* e, triturou-se as cascas de Coco da Bahia (CC), a serragem de eucalipto (SE) e a serragem de pinus (PN) e em um moinho de facas do tipo Willey nas granulometrias de 0,5 e 1 mm. Essas amostras *in natura* moídas e trituradas, de forma homogênea, foram colocadas individualmente em uma barca de porcelana, na quantidade de aproximadamente 5 gramas, que por sua vez foi colocada dentro do tubo de vidro interno ao forno EDG FT-40. O sistema foi totalmente vedado, apenas o oxigênio contido no tudo fosse a única quantidade de gás fornecida, exceto numa saída para gases que borbulhavam em água destilada. Um planejamento fatorial (Tabela 3) foi realizado com o controle dos

seguintes parâmetros: velocidade de aquecimento (V), temperatura final atingida (T) e patamares de permanência (P).

Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^3 realizado com as amostras biomássicas

Ensaio	VARIÁVEIS		
	V (°C min ⁻¹)	T (°C)	P (min)
FM1 / CC1 / SE1 / PN1	10	350	60
FM2 / CC2 / SE2 / PN2	5	350	60
FM3 / CC3 / SE3 / PN3	10	300	60
FM4 / CC4 / SE4 / PN4	5	300	60
FM5 / CC5 / SE5 / PN5	10	350	30
FM6 / CC6 / SE6 / PN6	5	350	30
FM7 / CC7 / SE7 / PN7	10	300	30
FM8 / CC8 / SE8 / PN8	5	300	30

OBS: As siglas FM, CC, SE e PN, referem-se ao farelo de mamona, às cascas de coco, à serragem de eucalipto e à serragem de pinus, respectivamente. O número refere-se ao ensaio do planejamento.

Nesta tese serão apresentados somente os resultados de análises referentes ao biocarvão obtido, em decorrência dos demais produtos da pirólise, bioóleo e biogás, por ainda não se possuir acoplado ao forno o acessório adequado que os recolhessem e conservasse suas propriedades iniciais para posteriores análises.

4.3.2 Análise elementar

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). O equipamento utilizado foi um *Elementar Analyzer CHN* modelo 2400 (Perkin-Elmer), que possibilitou a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Os teores em porcentagem de C, N e H, obtidos com a análise foram divididos pela respectiva massa atômica do referido elemento para o cálculo das razões atômicas. Para se chegar ao teor de oxigênio realizou-se o cálculo: $100 - (\text{soma das porcentagens de C, H e N})$. Ao final calcularam-se as razões atômicas H/C, O/C e N/C.

4.3.3 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA, região de varredura do ângulo de difração foi de 5 a 40° (2 θ) e velocidade de varredura de 0,2 °/min. As amostras foram preparadas a partir do material sólido em porta-amostra de vidro. Essas determinações foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

4.3.4 Análise Térmica – Análise Termogravimétrica (TG)

Utilizou-se para a realização das análises termogravimétricas o equipamento de termogravimetria (TG) da Perkin-Elmer modelo 7 HT. A faixa de temperatura utilizada variou de 30 °C até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em cápsulas de platina. Todas as amostras foram analisadas em fluxo de nitrogênio e ar sintético.

4.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram obtidos em temperatura ambiente (~300 K), em espectrofotômetro Bruker, EMX, operando em banda X (~9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação e aproximadamente 0,05 mT de amplitude de modulação para espectros de linhas finas e 1 mT para espectros de linhas largas. Os valores dos parâmetros foram determinados pelo tratamento dos espectros experimentais com o auxílio do software WinEPR e do padrão strong pitch da empresa Bruker.

4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Realizaram-se análises de FTIR em um espectrofotômetro modelo Vertex da marca Bruker equipado com o aparato para reflectância difusa. Utilizou-se aproximadamente 1 mg da amostra com 99 mg de KBr (Vetec – grau espectroscópico), sendo que, este último serviu para realização do espectro da referência (comumente chamado de “branco”) nas análises. Para cada espectro somou-se 100 scans com

resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Os resultados da análise foram filtrados com 10 pontos, convertidos em unidades de Kubelka-Munk e em seguida aplicou-se a função de segunda derivada (2d) para melhor determinação das bandas sobrepostas. Além disso, os espectros de 2d tiveram suas intensidades multiplicadas por -1 para obter os máximos das bandas apontadas para cima por conveniência.

4.3.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C utilizando-se Polarização Cruzada de Amplitude Variável e Rotação Segundo o Ângulo Mágico (^{13}C VACP-MAS NMR)

Análises de NMR de ^{13}C foram realizadas no Laboratório Multiusuário de RMN do Centro Nacional de Pesquisas Físicas, usando-se espectrômetro Varian NMR system (VNMRs) para ^{13}C e ^1H , frequência de 125,7 e 500 MHz, respectivamente. Os espectros foram adquiridos no estado sólido com polarização cruzada de amplitude variável e rotação segundo o ângulo mágico (^{13}C VACP-MAS NMR). Utilizaram-se rotores cilíndricos (\varnothing 4 mm) de zircônia com “end-caps” de Kel-F carregados com aproximadamente 50 mg de amostra. A taxa de rotação segundo o ângulo mágico foi de 15 kHz. Os FID's foram adquiridos em uma largura espectral de 50 kHz e os dados foram coletados em um tempo de aquisição de 15 ms. Utilizou-se a sequência de pulsos ^{13}C VACP-MAS que incluía um pulso de preparação de ^1H de 4 ms, 1 ms de tempo de contato e 500 ms de tempo de espera para relaxação ($> 5 T_{1H}$). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS).

4.3.8 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no DQ/UFPR em um espectrofotômetro Renishaw série H02910 acoplado a um microscópio óptico Leica DMLM com radiação incidente de resolução espacial de $1 \mu\text{m}$. Utilizou-se o laser de argônio 514,5 nm como fonte de excitação e com potência de incidência controlada por filtros redutores variando de 0,2 a 20 mW. A obtenção dos espectros foi realizada com as amostras de biocarvão em pó na região de 200 a 3500 cm^{-1} , com acumulações espectrais variando de 4 a 10. A deconvolução das bandas dos espectros foi realizada

utilizando-se o software comercial OriginPro® 8.0 por meio do ajuste Lorentziano na região de 800 a 2000 cm^{-1} .

4.3.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em equipamento de base VG Microtech ESCA 3000 do DF/UFPR, com câmara de análise sob pressão interna de 3×10^{-10} mbar, usando radiação $\text{AlK}\alpha$ e resolução de 0,8 eV. As energias de ligação obtidas em função do carregamento foram corrigidas usando o pico C1s (284,5 eV). Os picos de XPS para cada amostra, quando necessário, foram deconvoluídos de acordo com o Software da XPS International.

4.3.10 Preparação dos complexos dos biocarvões com íons paramagnéticos

Os complexos dos biocarvões paramagnéticos foram preparados com 0,1 g de biocarvão com 25 mL de solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} dos sais de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) ou $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Deixou-se este conteúdo em tubo de centrifuga sob agitação por 24 horas. Passado o período, o conteúdo de cada frasco foi centrifugado e os complexos biocarvão-íon metálico recuperados. Lavou-se cada complexo três vezes com HCl 0,01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (VETEC) (para a eliminação de possíveis íons metálicos não coordenados mas adsorvidos fracamente às superfícies dos biocarvões) e mais três vezes com água deionizada (Milli-Q). O material final foi seco em estufa a aproximadamente 60 °C por 12 horas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a avaliação de amostras complexas, como o biocarvão, a utilização de várias técnicas de análises, como aquelas que estarão sendo abordadas neste trabalho, nos auxilia a chegar a resultados e conclusões mais concisos a respeito da estrutura do material, uma vez que este rol de dados se complementa e ajuda a eliminar incertezas.

5.1 RENDIMENTO DE BIOCARVÃO

Durante o processo de obtenção do biocarvão, fez-se o controle das massas de entrada no processo (massa inicial) e o de saída (massa final = massa de biocarvão). Os resultados se encontram ilustrados na Figura 6.

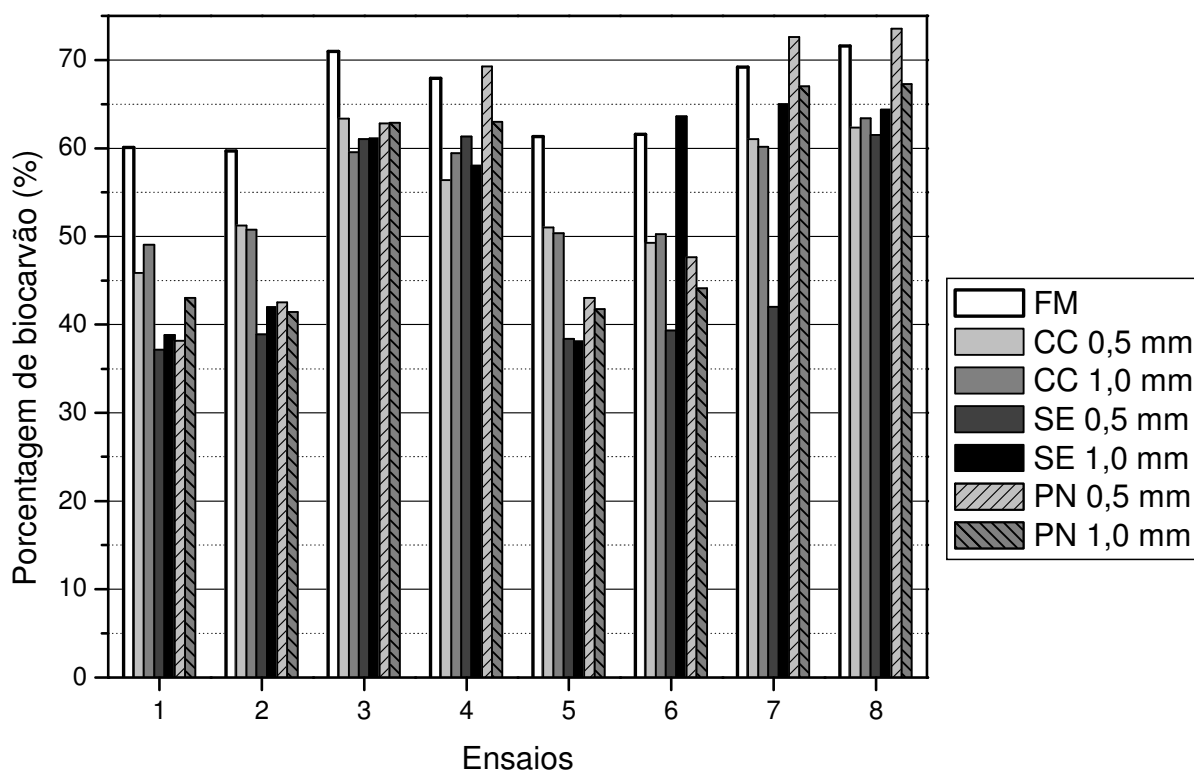


Figura 6 - Gráfico representando o rendimento dos biocarvões estudados em função de cada um dos oito testes do planejamento fatorial 2^3 .

Ao compararmos os dados obtidos experimentalmente (Figura 6) com os da literatura (Lehmann e Joseph, 2009), ($\sim 500^\circ\text{C}$) verifica-se que enquanto este último gerou em média 35 % de biocarvão, o nosso trabalho superou as expectativas,

resultando em quase o dobro do valor citado na literatura pertinente. A explicação dessa observação deve primeiro porque a temperatura deste estudo foi menor (300 °C e 350 °C) que ao comparado com a literatura. Segundo, muitos pesquisadores fazem uso, durante o processo de pirólise, do fluxo de nitrogênio, o que impede reações secundárias (reações entre os gases gerados na pirólise com o sólido parcialmente carbonizado) podendo afetar o rendimento do sólido, além de tornar mais caro o processo térmico. Ainda que o rendimento do biocarvão seja baixo para as demais pesquisas, o foco destes trabalhos ainda está voltado na obtenção de outras formas de energia (bio-óleo e biogás) e não somente para a produção de biocarvão.

Os ensaios deste trabalho que merecem destaque por apresentarem os maiores rendimentos de biocarvão foram os 3, 4, 7 e 8. Analisando as condições pirolíticas destes ensaios, percebemos que possuem a mesma temperatura de pirólise (300 °C) e se diferenciam na velocidade de aquecimento e patamares de permanência. Considerando a implementação futura do processo em larga escala de pirólise dessas mesmas biomassas, o planejamento 8 seria o mais recomendado, uma vez que garante, ao mesmo tempo, alto rendimento, de forma geral, para todos os resíduos de biomassa aqui analisados, além de requerer o menor tempo de permanência no forno comparado aos demais ensaios. Vale ressaltar que até o momento estamos apenas discutindo a respeito do rendimento do biocarvão, sem levar em conta as outras características que procuramos obter deste material sólido.

Os resultados provenientes deste trabalho apontam que para a casca de coco e serragem de eucalipto mais de 50 % dos ensaios apresentaram, nos maiores tamanhos de partículas, os maiores rendimentos de biocarvão. Excetuando-se a serragem de pinus em que a maior porcentagem de biocarvão se deu no tamanho de partícula menor, em 75 % dos ensaios (6 ensaios). Segundo Encinar *et al.* (1996) e Sensöz *et al.* (2006) aumentando-se o tamanho da partícula poder-se-á provocar um gradiente de temperatura no interior da partícula, o que por sua vez irá conferir maior temperatura na superfície do que no núcleo, proporcionando assim maiores rendimentos de biocarvão em comparação aos líquidos e gases formados durante a pirólise. No entanto, no trabalho de Encinar, ao estudar as biomassas de bagaço de uva e de oliva, com tamanhos de partículas variando de 0,40 até 2,0 mm, os rendimentos dos biocarvões não seguiram uma tendência exata para que maiores granulometrias de biomassa gerassem maiores rendimentos de biocarvão, associando os autores essa não linearidade nos resultados a

possíveis erros experimentais. Assim sendo, neste atual trabalho o fato de não verificarmos um aumento de rendimento de biocarvão com o aumento de 0,5 mm para 1,0 mm o tamanho de partícula pode estar relacionado a erros experimentais.

5.2 ANÁLISE ELEMENTAR

Os dados de análise elementar consistem em uma poderosa ferramenta para a caracterização e avaliação do grau de degradação do material orgânico após um processo térmico.

O processo térmico o qual as amostras foram submetidas favoreceu no aumento do teor de C na amostra. Conforme podemos observar na Figura 7, os materiais precursores de cada amostra apresentaram menor teor de C que suas referidas amostras pirolisadas. Resultado esperado, uma vez que, o aumento de temperatura para 300 °C ou 350 °C propiciou a liberação não só de compostos contendo carbono, mas também de outros compostos presentes, como a água, ocasionando a concentração de C na amostra. Ainda considerando o estudo feito por Francioso *et al.* (2011), os teores de carbono nas amostras de carvão de *Pinus pinea* são influenciados pela granulometria do material carbonáceo; menor granulometria apresenta menor teor de C. Extrapolando essa observação ao estudo em questão, as diferenças nas granulometrias de 0,5 mm e 1,0 mm, na avaliação do teor de C, foram, de forma geral, levemente superiores para os de 0,5 mm (Figura 7 letras b, c e d). Sugere-se que a menor superfície de contato das partículas de 0,5 mm propiciou menor perda de C no processo de pirólise, ou maior perda de outros elementos.

Dentre os materiais estudados o farelo de mamona foi aquele que apresentou a menor quantidade de carbono por grama de amostra. Este fato pode estar atrelado às condições de processamento que o material passou antes de chegar ao laboratório de pesquisa, ou seja, o material vegetal passou por processo físico e químico para a retirada do óleo vegetal (sustenta uma contribuição significativa de carbono na espécie vegetal) constituinte para a fabricação de biocombustíveis, o que já diminuiu consideravelmente o teor de hidrocarbonetos presentes e consequentemente de átomos de carbono.

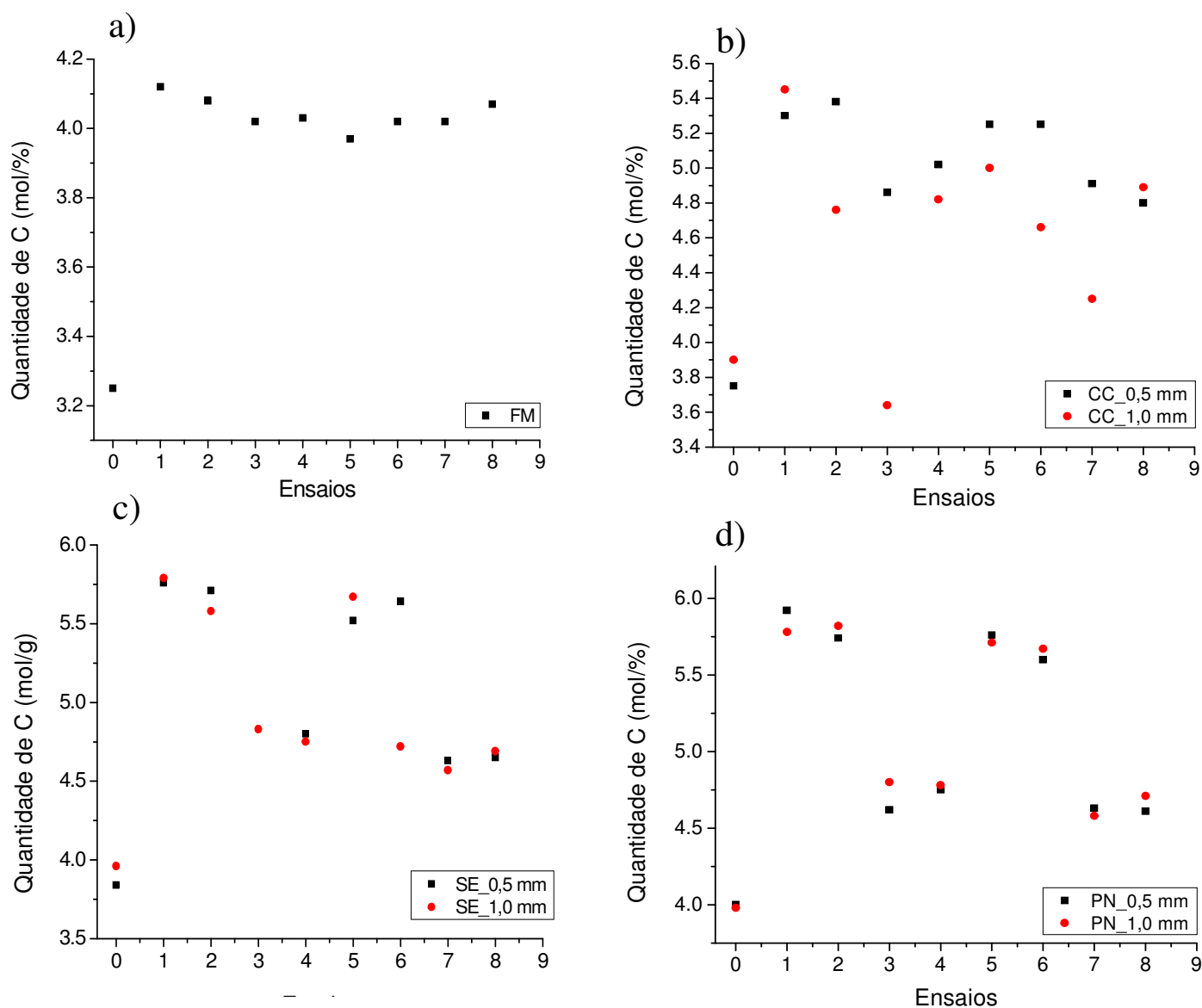


Figura 7 - Teores de C (mol/%) das amostras: a) farelo de mamona (FM); b) casca de coco de granulometria 0,5 mm (CC_0,5 mm) e de 1,0 mm (CC_1,0 mm); c) serragem de eucalipto de granulometria 0,5 mm (SE_0,5 mm) e de 1,0 mm (SE_1,0 mm) e; d) serragem de pinus de granulometria 0,5 mm (PN_0,5 mm) e de 1,0 mm (PN_1,0 mm).

As razões O/C e N/C para materiais mais carbonizados são esperados serem menores, indicando possuírem menor quantidade de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, respectivamente, e consequentemente menor reatividade em comparação aos de maior relação O/C e N/C. Como neste trabalho houve não somente a mudança de temperatura, mas de outros dois parâmetros (velocidade de aquecimento e permanência na temperatura de pirólise), o aquecimento pode não se tornar o único fator que

influência na obtenção materiais mais carbonizados. E isso foi o que ocorreu ao se verificar que os biocarvões FM5 e FM6, processados em maior temperatura, 350 °C, apresentaram a relação O/C maior que outros biocarvões processados a menor temperatura, 300 °C. Fora essa exceção, na maioria dos casos houve a tendência de se obter menor quantidade de grupos oxigenados e nitrogenados com o aumento de temperatura. A influência dos parâmetros de pirólise estudados nas medidas das relações H/C e O/C serão discutidos mais adiante no tópico de cálculo dos efeitos.

A Figura 8 aborda os resultados dos diagramas de van Krevelen (gráfico entre relações atômicas) referentes ao farelo de mamona, ao mesmo tempo em que serve de explicação para as demais amostras neste estudo. O material precursor exibe em todos os casos as relações de H/C, O/C e N/C maiores que seus referidos carvões. Devido à perda de muitos compostos durante o processo térmico, as razões atômicas dos pirolisados serão inferiores ao material de partida. Em condições mais elevadas de temperatura, como é o caso das amostras 1, 2, 5 e 6, tanto para o referido material *in natura* como para os biocarvões das demais biomassas, que foram preparados a 350 °C, os valores da relação H/C são os menores, indicando um maior processo de degradação e conferindo uma maior estabilidade. Esta maior estabilidade é possível pela formação de estruturas aromáticas condensadas em maior proporção.

Os valores de porcentagem de cada elemento individualmente apontam que, os teores de N nos pirolisados de mamona apresentam no mínimo valores quatro vezes mais altos que as demais biomassas pirolisadas. Essa observação destaca a importância ao se analisar nos resultados que seguem de sondas paramagnéticas com íons Cu^{2+} . Os íons Cu^{2+} se ligam preferencialmente aos átomos de N disponíveis, entretanto na ausência destes átomos, a ligação dos íons Cu^{2+} será estabelecida com átomos de oxigênio. A grande quantidade de nitrogênios constituindo o farelo de mamona se explica pela maior porcentagem de proteínas existem nesta matéria orgânica.

Ainda considerando os valores elementares individuais das análises de CHN, notou-se que, pelo pouco presente de nitrogênio na constituição biomássica, somente para os biocarvões de serragem de pinus, a granulometria apresentou um diferencial. A menor granulometria (0,5 mm) exibiu aproximadamente cinco vezes mais nitrogênio que a de 1,0 mm. A maior área superficial proporcionada por cada grão de 1,0 mm propiciou a perdas maiores de átomos de nitrogênio no tratamento de temperatura de 300 °C e 350 °C.

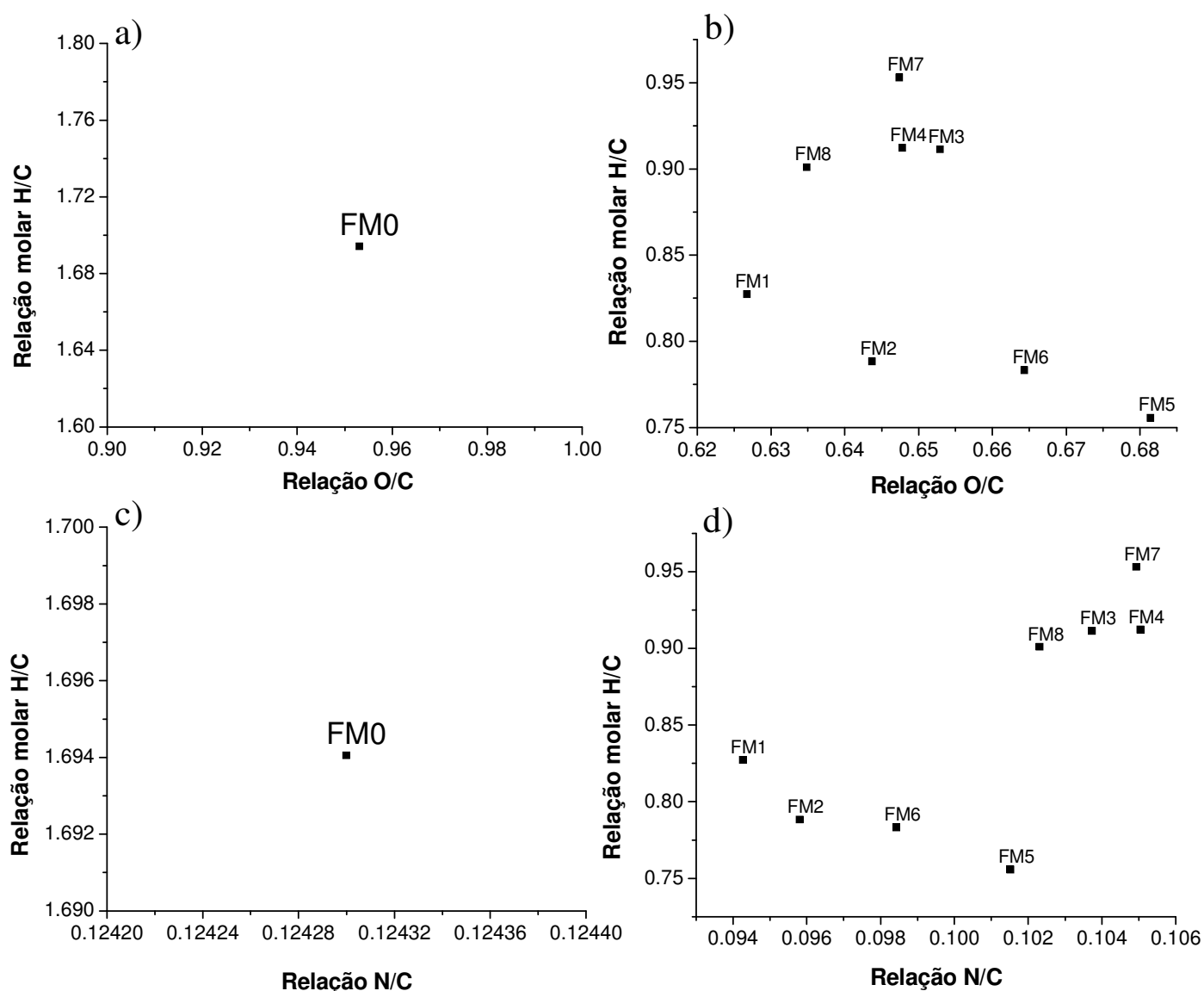


Figura 8 - Razões atômicas a) H/C x O/C para o farelo de mamona *in natura* e b) para seus respectivos carvões e; c) H/C x N/C para o farelo de mamona *in natura* e, d) para seus respectivos carvões.

As observações realizadas nas razões atômicas H/C e O/C se mostraram indiferentes à granulometria do material, ou seja, os valores nestas relações não se diferenciaram em função de uma maior ou de uma menor granulometria significativamente.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises por difração de raios X foram realizadas até o momento para a matéria orgânica de farelo de mamona (Figura 9). Esta técnica de análise pode ser aplicada para avaliação da cristalinidade e estrutura do biocarvão, consistindo em uma poderosa ferramenta de identificação para as amostras. Os resultados obtidos por esta análise foram interpretados com o auxílio da biblioteca do software X'Pert-HighScore Plus 2.2b, 2006, identificando-se os picos obtidos por difração de raios X. Para todas as amostras, incluindo-se a amostra precursora, os compostos identificados consistiam de traços de dolomita (D), quartzo (Q) e calcita (C), em uma escala de porcentagem de 88,0 % para a dolomita, 31,0 % para o quartzo e 6,7 % para a calcita. Pode-se verificar também uma diminuição na intensidade de um pico largo na região de 15 a 25 graus no eixo 2θ (eixo x), conforme ilustra a Figura 9. Este fato pode estar relacionado a uma diminuição da característica amorfa do carbono presente no material ao se verificar esse decréscimo. Esse pico não favoreceu na observação do pico referente à celulose conforme foi relatado por Kim *et al.* (2012) na região entre 16 e 22 graus na amostra de farelo de mamona não pirolisada.

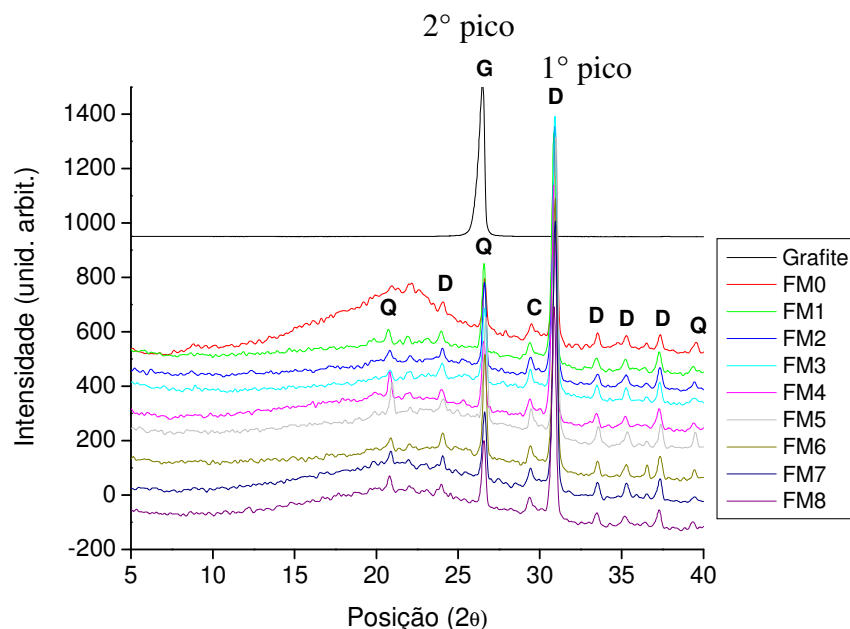


Figura 9 - Difrátogramas dos biocarvões de farelo de mamona e sua respectiva biomassa *in natura*. Legenda.: dolomita (D), quartzo (Q), calcita (C) e grafite (G).

O primeiro e o segundo pico de maior intensidade presentes nas amostras pirolisadas, em 26,6 graus (Sun *et al.*, 2008) e 30,9 graus (Stanjek e Häusler, 2004), respectivamente, abordam esses autores, é referente à presença da estrutura grafítica no material. Contudo, a temperatura de pirólise atingida neste trabalho não foram o suficiente para a formação de um material grafítico e isso pode ser confirmado pela biblioteca do software X'Pert HighScore a não existência de um material grafítico. Para confrontar experimentalmente essa afirmação realizou-se uma análise de DRX de uma amostra de grafite. Apenas um dos picos das amostras de farelo de mamona coincide com o pico do grafite. A confirmação da presença de grafite nos pirolisados de farelo de mamona não se realiza apenas pela presença de um pico coincidente e assim os compostos presentes nos biocarvões de farelo de mamona que são confirmados é apenas a dolomita, quartzo e calcita.

Ao se preparar os biocarvões de farelo de mamona tinha-se o objetivo de que a estrutura interna produzida desses materiais atuasse de forma similar ao carbono grafítico, ou seja, quando esse material fosse aplicado ao solo resistisse por períodos longos de tempo à degradação microbiológica do solo e intempéries contribuindo para a redução das emissões de CO₂, gás do efeito estufa, ao conservar o carbono na estrutura do biocarvão. As análises de DRX das amostras de biochar apontam não se tratar de uma estrutura grafítica. Lehman e Joseph (2009) reportam que a estrutura física do biochar é influenciada não só pelos parâmetros de operação da pirólise, mas principalmente pela temperatura de pirólise, sendo 3500°C a temperatura que a maioria dos materiais biomássicos alcança a estrutura grafítica. Portanto, durante a pirólise dos materiais estudados pequenas porções da estrutura dos biocarvões se arranjaram em estruturas organizadas, criando uma rede extensa de carbono sp², como por exemplo, formando algumas folhas de grafeno, ou estruturas aromáticas condensadas em algumas localidades, mas não a formação de estrutura cristalina do grafite.

5.4 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas de análise térmica, resultantes da análise gravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG), conforme pode ser observado no exemplo da Figura 10, permitem-nos calcular as perdas de massas do material em análise durante o aquecimento, além de

que, as derivadas destas curvas nos indicam a temperatura em que ocorre a velocidade máxima de perda de massa.

Os resultados provenientes desta análise são de grande importância, uma vez que podemos prever a estabilidade da referida biomassa conforme se aumenta a temperatura. Contudo ainda não podemos identificar quais os compostos que estão sendo liberados na temperatura em questão por motivo de não possuir uma técnica acoplada que possibilite tal caracterização, mas existem previsões que são feitas acerca dos prováveis compostos liberados.

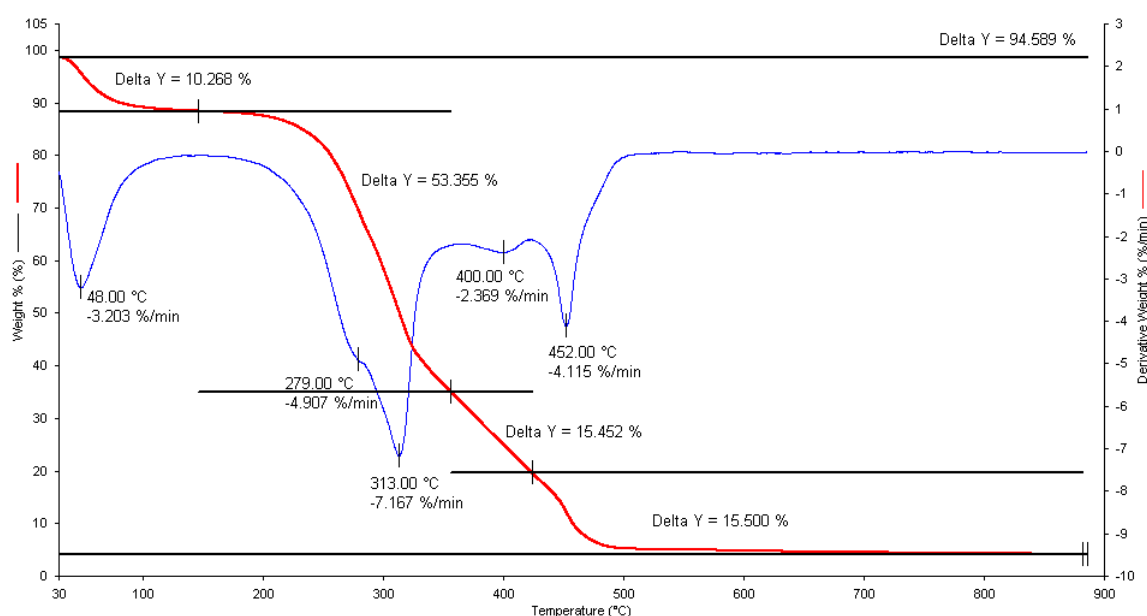


Figura 10 – Gráfico de TGA (curva em vermelho) e DTG (curva em azul) da amostra *in natura* de casca de coco 0,5 mm analisada sob o fluxo de ar sintético.

Os resultados para os materiais precursores estudados seguem no Apêndice 1. Observando-se esses gráficos e segundo as informações de Riegel *et al.* (2008), a pirólise de materiais celulósicos oriundos de biomassa vegetal pode consistir de 4 fases:

- 1ª) Até 150 °C – liberação de água adsorvida.
- 2ª) Entre 230 °C e 260 °C – o início da decomposição dos biopolímeros (principalmente hemiceluloses), acompanhado da perda de gases como monóxido e dióxido de carbono e líquido leves, como ácido acético e metanol.
- 3ª) Entre 240 °C e 400 °C - ocorre a intensa cisão das cadeias poliméricas (depolimerização) da celulose (processo dominante), acompanhada do início da decomposição da lignina.

4ª) Acima de 400 °C – decomposição da lignina remanescente, assim como, outros compostos de massa molecular maior constituintes da biomassa.

Assim, considerando as quatro fases oriundas do aquecimento pirolítico acima relatadas, verifica-se que em todas as biomassas deste estudo ocorre uma liberação significativa na região dos 50 °C que pode ser atribuído à liberação de água.

Na região do início da decomposição de biopolímeros como a hemicelulose, 230 °C a 260 °C, composto menos estável termicamente em relação à celulose e a lignina, não foi possível detectar nas amostras a sua presença, com exceção sutil para o farelo de mamona sob o fluxo de nitrogênio. Caso contrário observado para os biopolímeros de celulose e lignina. Aparecendo estas de forma significativa em todas as amostras desta análise independente da característica do fluxo de gás ser de ar sintético ou nitrogênio.

Como uma forma de previsão do material que apresentou maior estabilidade, se era a biomassa de menor (0,5 mm) ou o de maior granulometria (1,0 mm) avaliou-se os dados sob o fluxo de ar sintético, por este se apresentar nos dados de uma mesma biomassa, mas em granulometrias diferentes, valores de temperatura mais próximos entre si. A Tabela 4 ilustra os dados para a comparação de estabilidade dos materiais precursores.

Tabela 4 – Temperatura de aquecimento (°C) e massa da biomassa restante (%) durante a análise termogravimétrica

BIOMASSA	TEMPERATURA (°C)	MASSA RESTANTE (%)
CC 0,5 mm	313,73	50,002
CC 1,0 mm	313,79	52,207
PN 0,5 mm	324,12	50,274
PN 1,0 mm	324,19	52,622
SE 0,5 mm	314,13	49,419
SE 1,0 mm	314,13	50,663

FONTE: O Autor

Conforme se observa na Tabela 4 os resultados apresentam uma diferença sutil entre os mesmos materiais, mas de diferente granulometria. Apesar de uma pequena diferença em massa restante, as biomassas de menor tamanho de partícula sofreram um processo de degradação maior frente ao de maior tamanho de partícula, quando se

verifica uma menor massa restante dos materiais de menor granulometria. Portanto, os materiais *in natura* estudados de 1,0 mm apresentaram uma leve e maior resistência à degradação térmica frente aos de 0,5 mm.

A avaliação da degradação térmica, por meio dos resultados das análises termogravimétricas, versus a quantidade de cinzas (Tabela 5) dos materiais em estudo, podem ter correlação, visto que a quantidade de cinzas preponderaram inversamente nos resultados de degradação térmica, ou seja, quanto maior a quantidade de cinzas menor foi a degradação térmica sofrida. Isto pode ser verificado quando o FM apresentou a maior porcentagem desse material ao final do processo térmico (13,27 %) frente as demais biomassas estudadas (casca de coco ~ 6,40 %, serragem de eucalipto ~ 1,36 % e serragem de pinus ~ 0,45), confirmando a seguinte ordem decrescente de estabilidade: FM > CC > SE > PN.

Tabela 5 - Resultado da análise imediata das biomassas precursoras

BIOMASSAS	UMIDADE (%)	CINZAS (%)	VOLÁTEIS (%)	C FIXO (%)
FM	8,51	13,27	31,79	46,43
CC 0,5 mm	10,27	5,43	26,95	57,36
CC 1,0 mm	13,00	7,37	29,34	50,29
PN 0,5 mm	7,64	0,25	14,91	77,19
PN 1,0 mm	10,84	0,64	14,76	73,77
SE 0,5 mm	10,50	1,24	13,02	75,25
SE 1,0 mm	9,17	1,47	13,51	75,85

FONTE: O Autor

Ainda pode-se verificar com as análises termogravimétricas que, na temperatura de aproximadamente 300 °C, a taxa de perda de massa se apresentou a maior. Esta observação vai ao encontro do presente focar nas temperaturas de 300 °C e 350 °C, uma vez que nessa região a taxa de perda de material sólido é maior, contribuindo negativamente para obter maiores rendimentos de biocarvão. Pensando em maiores rendimentos de biocarvão concomitante à obtenção de material com propriedades próximas do grafite, ponderou-se na temperatura de pirólise para alcançar tal objetivo, não ultrapassando a temperatura de pirólise de 350 °C.

5.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

A análise espectroscópica de EPR é uma técnica que possibilita a obtenção de uma variedade de informações a respeito do material em estudo, desde que seja respeitado um dos importantes pré-requisitos para que um material seja caracterizado por espectroscopia de EPR, que é a amostra possuir elétron desemparelhado.

Em se tratando material vegetal, a sua estrutura sólida pode se encontrar na forma amorfa, diferentemente dos minerais. Ainda assim, por esta técnica de análise podemos obter informações a respeito dessas duas estruturas, tanto a amorfa quanto a organizada mais cristalina.

Com a pirólise da biomassa e de posse das amostras de biocarvão, os dados obtidos com esta técnica de análise foram o valor do fator “g”, densidade de spins e potência de micro-ondas máxima suportada para cada uma das amostras analisadas (potência de saturação).

Para a medida de densidade de spins ($\text{spins} \cdot \text{g}^{-1}$) por EPR dos biocarvões e do material orgânico precursor, utilizou-se os espectros destas amostras e de uma amostra padrão de quantidade de radical livre orgânico (RLO) determinada, chamada de “*strong pitch*” – $3,12 \times 10^{+14} \text{ spins} \cdot \text{cm}^{-1}$ – em 50 G. Obteve-se, desta forma, espectros similares típicos dos RLO como pode ser observado no exemplo da Figura 11. Dispensou-se exibir todos os espectros obtidos para as diferentes biomassas e granulometrias, dando preferência aos resultados numéricos obtidos a partir destes. Esses resultados passaram por um tratamento matemático adequado para se chegar aos resultados de fator “g” (Tabela 6) e densidade de spins (Figura 12).

Os valores de g para todas as amostras são maiores que o do elétron livre ($g = 2,0028$) e se encontram na faixa de 2,0030 e 2,0049. Além do formato do espectro do radical livre obtido, uma linha bem definida, conforme exemplificado na Figura 11, esses valores caracterizam radicais livres orgânicos na amostra.

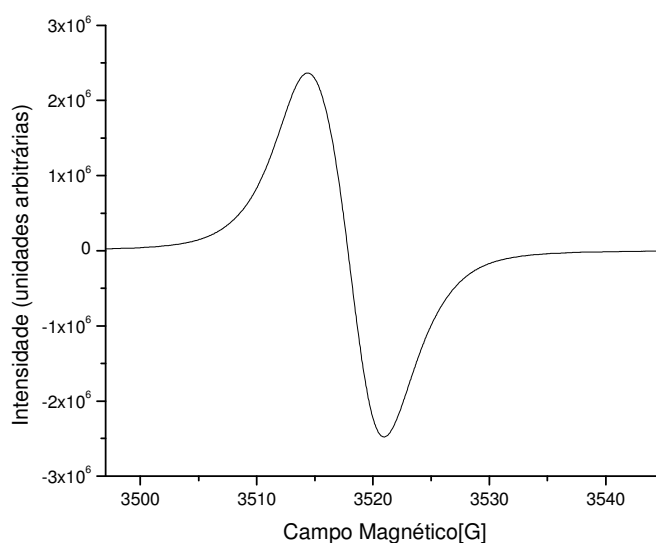


Figura 11 - Espectro de EPR típico (amostra CC1).

Segundo Retcofsky *et al.* (1968), se o radical livre orgânico está associado com um sistema aromático de anéis condensados contendo somente átomos de carbono e hidrogênio, valores de g próximos a 2,0027 são esperados. Os valores de g , neste trabalho, que mais se aproximam a este valor são os das amostras pirolisadas de eucalipto (0,5 mm e 1,0 mm), farelo de mamona e pinus (0,5 mm e 1,0 mm), indicando que a pirólise proporcionou um biocarvão com características de RLO mais próximos a átomos de carbono. Ao contrário, os valores de g da biomassa inicial indicam que o RLO se encontra próximo a heteroátomos e para os biocarvões de casca de coco, se encontram em um estado intermediário entre átomos de carbono e heteroátomos. Esta explicação é corroborada pelo fato que os autores relatam ainda que, altos valores de g sugerem que alguns outros elementos que o carbono e hidrogênio desempenham um papel nas espécies de radicais livres presentes. Podendo se esperar que os valores de g variam suavemente com a concentração desse elemento no biocarvão e quando estão presentes no biocarvão em quantidades significativas, possuem a força necessária de acoplamento spin-órbita deslocando para mais alto valor de g , como exemplos desses elementos incluem-se o oxigênio, nitrogênio e enxofre. No artigo Retcofsky *et al.* (1968), ainda podemos observar o aumento no valor de g com o aumento da concentração dos átomos de oxigênio na amostra analisada, como ilustra a Figura 13.

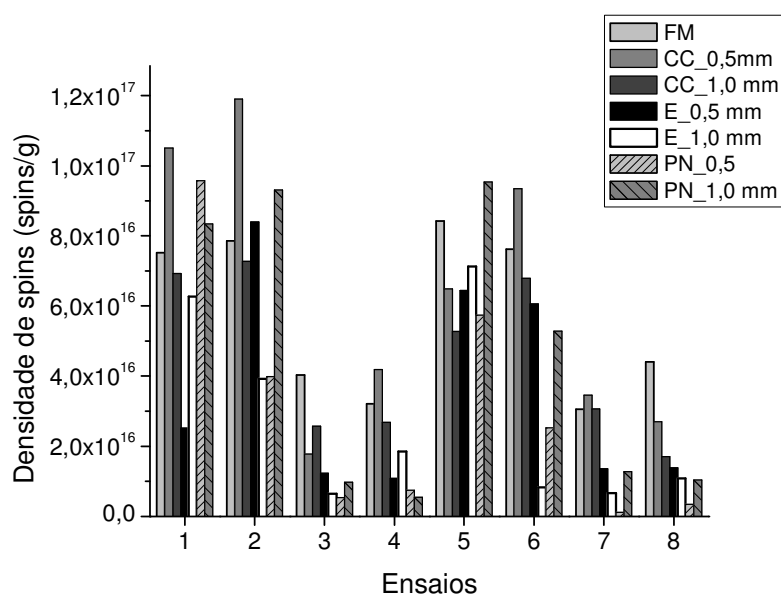


Figura 12 - Gráfico dos valores de densidade de spins (spins g^{-1}) dos biocarvões.

Tabela 6 - Valores do fator g das biomassas precursoras (*in natura*) e seus respectivos biocarvões

Ensaio	FM	CC 0,5 mm	CC 1,0 mm	E 0,5 mm	E 1,0 mm	PN 0,5 mm	PN 1,0 mm
0	2,0045	2,0040	2,0039	2,0038	2,0049	2,0040	2,0038
1	2,0032	2,0035	2,0035	2,0030	2,0030	2,0032	2,0031
2	2,0032	2,0035	2,0036	2,0032	2,0032	2,0032	2,0032
3	2,0034	2,0035	2,0036	2,0033	2,0033	2,0035	2,0032
4	2,0034	2,0036	2,0037	2,0033	2,0032	2,0033	2,0034
5	2,0032	2,0035	2,0035	2,0031	2,0031	2,0031	2,0031
6	2,0032	2,0036	2,0035	2,0031	2,0032	2,0032	2,0031
7	2,0034	2,0036	2,0036	2,0032	2,0032	2,0033	2,0032
8	2,0034	2,0035	2,0036	2,0032	2,0031	2,0033	2,0032

FONTE: O Autor

Quando o RLO se encontra próximo a átomos de carbono em um sistema de anéis aromáticos conjugados, o produto é considerado mais estável, uma vez que o radical pode ser estabilizado pelo sistema de ligações $\text{C} = \text{C}$ conjugadas. Assim sendo, os pirolisados de eucalipto (0,5 mm e 1,0 mm), farelo de mamona e pinus (0,5 mm e 1,0 mm) são considerados mais estáveis frente aos de casca de coco (0,5 mm e 1,0 mm), pela maior proximidade dos RLO em átomos de carbono.

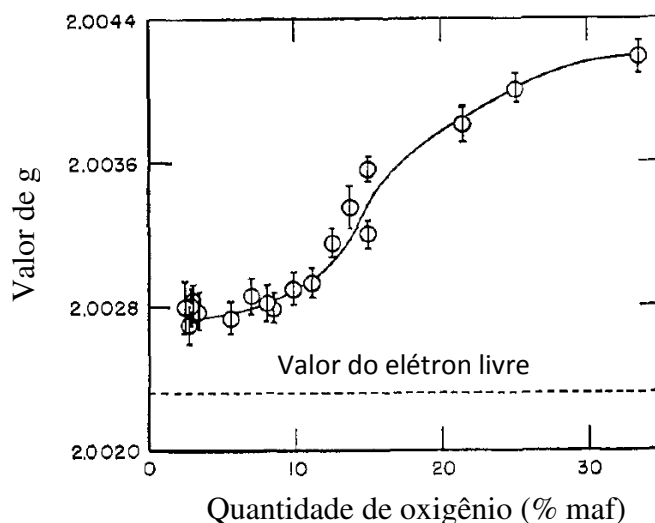


Figura 13 - Variação dos valores de g de EPR para carvões.

FONTE: RETCOFSKY *et al.* (1968)

Os resultados de densidade de spins podem ser relacionados com o grau de humificação da matéria orgânica, ou seja, quanto maior a concentração de spins, proveniente, por exemplo, de quebra de ligações, maior será a recalcitrância do produto (capacidade de resistência ao ataque dos micro-organismos do solo), uma vez que já passou por pré-processo de degradação. E quanto menor a densidade de spins, maior é a disponibilidade de carbono e energia aos micro-organismos do solo (Bayer *et al.*, 2003).

Na Figura 12, podemos perceber que o processo de pirólise alcançou positivamente materiais com maior estabilidade ao ataque biológico, quando comparada ao material precursor (Figura 14), ao fornecer biocarvões com maior densidade de spins.

Os ensaios de saturação de potência são realizados variando-se crescentemente a potência de micro-ondas. A cada novo valor de potência um espectro de EPR é adquirido. A região de análise é a dos radicais livres de semi quinona ($g \sim 2,0$). O aumento da potência das micro-ondas acarreta um aumento da transição entre os dois níveis de energia. Contudo, em um determinado momento o valor da potência iguala as populações de spins dos estados fundamental e excitado, extinguindo o sinal. Mas enquanto obtém-se sinal de EPR, cada valor de potência se relaciona inversamente com um tempo de relação spin-rede (T_1). O T_1 está associado ao tempo de transferência de energia do sistema de spin para os átomos ou moléculas vizinhas à rede. Quando se tem

um valor de potência maior, T_1 é menor, expressando que a MO em estudo é mais estruturada.

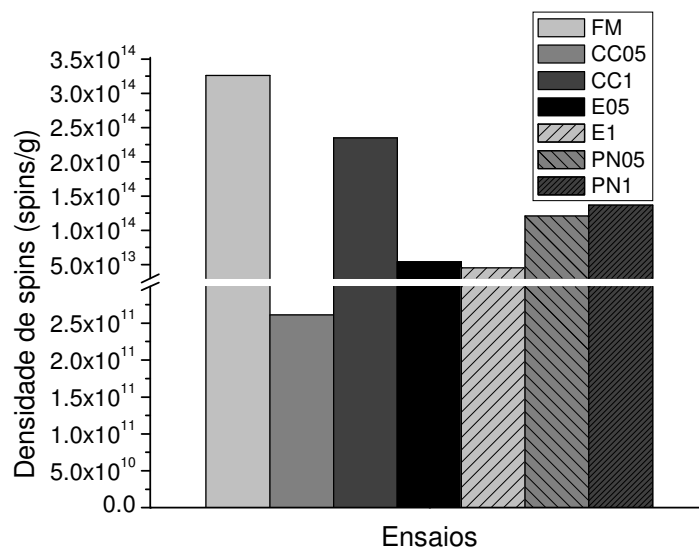


Figura 14 - Gráfico dos valores de densidade de spins ($\text{spins} \cdot \text{g}^{-1}$) das amostras *in natura*.

Com os espectros obtidos por meio da variação de potência, obteve-se em cada caso a amplitude de sinal gerada (intensidade de sinal) e o valor de potência de micro-ondas. Esses dados foram plotados gerando o espectro da Figura 15. Para alcançar valores de potência confiáveis, ao invés de adquiri-los em sua amplitude máxima, retirou-se o seu valor à meia-altura da intensidade, por apresentar uma boa estabilidade de sinal nessa região, denominando-se assim $P^{1/2}$, que também é proporcional T_1 . Os valores $P^{1/2}$ para as amostras pirolisadas se encontram ilustrados na Figura 16.

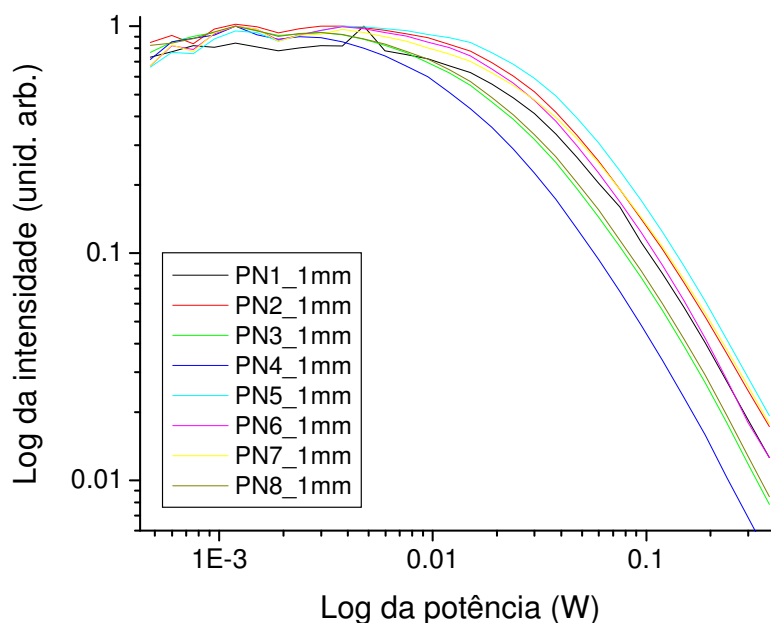


Figura 15 - Curvas de saturação de potência dos biocarvões de serragem de pinus (1,0 mm).

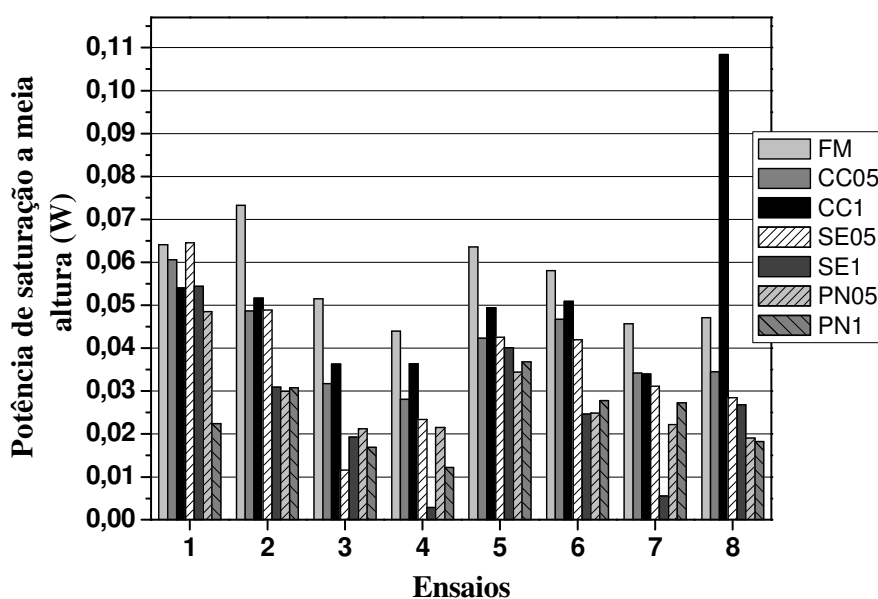


Figura 16 - Gráfico dos valores de saturação de potência a meia altura ($P^{1/2}$) dos biocarvões.

Para o conjunto das sete amostras de biocarvão, apenas em três delas, farelo de mamona, casca de coco 1,0 mm e serragem de pinus de 1,0 mm, não exibiram o primeiro ensaio do planejamento dentre aquele que obteve a maior $P^{1/2}$, para os demais, as amostras do teste número 1 foram aquelas que apresentaram a maior $P^{1/2}$. As condições deste ensaio são a velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura

final atingida de 350 °C e o patamar de permanência de 60 min, ou seja, todos os parâmetros se encontram nos valores máximos estudados. Ainda observou-se que mais de 50 % do conjunto amostral (CC 1,0 mm, E 0,5 mm, FM e PN 0,5 mm) o que preponderou na obtenção de maiores $P^{1/2}$ foi a temperatura de 350 °C (planejamentos 1, 2, 5 e 6), que estão dentre aqueles que apresentaram os maiores valores para a saturação de potência, fornecendo biocarvões que dissipam em um menor tempo a energia acumulada na excitação do sistema de spins. Demonstrando assim que, maiores temperaturas de pirólise proporcionam melhores condições para uma maior estruturação de ligações conjugadas aromáticas.

5.5.1 Sondas de EPR

A escolha dos íons de Cu^{2+} e VO^{2+} como pontas de prova de EPR, para o estudo dos sítios de complexação dos biocarvões preparados se baseou no fato de serem excelentes sondas paramagnéticas, com propriedades de acidez de Pearson (1963) intermediária (Cu^{2+}) e dura (VO^{2+}). Assim, o íon Cu^{2+} formaria complexos mais estáveis com grupos nitrogenados, de amidas, por exemplo, oriundos de restos de proteínas, como no caso do farelo de mamona que possui em sua constituição aproximadamente 42,5 % de proteínas (Nicolini, 2009). Outra vantagem da sonda de EPR, Cu^{2+} , é que, na falta de átomos de nitrogênio como coordenantes, e disponibilidade da base dura O^{2-} , ele forma complexos de simetria octaédrica, ou tetraédrica, distinguindo os biocarvões preparados pela preferência de uma, ou outra simetria. O segundo íon, VO^{2+} , usado como ponta de prova, possui um caráter de ácido duro que tenderá a formar complexos com bases duras, como é o exemplo do átomo de oxigênio como coordenante. Desta forma, esta parte do estudo foi muito importante para a previsão da presença de grupos complexantes, mais ou menos propensos a formarem complexos, mais ou menos estáveis, com diferentes íons metálicos nutrientes, ou tóxicos para as plantas. O mesmo raciocínio se aplica a processos de estruturação de solos, onde há necessidade da interação da matéria orgânica com argilas e óxidos metálicos, normalmente constituídos por íons duros como, Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} .

5.5.1.1 Sonda de Cu^{2+}

Nas Figuras 17 e 18 são vistos os espectros experimentais e simulados de EPR dos complexos dos diferentes biocarvões preparados com o íon Cu^{2+} . Na Tabela 7, são apresentados os parâmetros de EPR, “A” (constante de interação hiperfina do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do spin do núcleo, tudo do íon Cu^{2+}). Como o cobre divalente possui estrutura eletrônica d^9 , o elétron desemparelhado fica nos orbitais $dx^2 - y^2$, em frente ao orbital coordenante p da matéria orgânica. Assim, quanto mais forte a ligação química for, mais o elétron desemparelhado será “deslocado” para cima do núcleo do cobre, aumentando o valor da constante A_z (A paralelo ou A_{\parallel}). Neste caso, devido à forte interação do elétron desemparelhado também com os orbitais “p” da MO, o valor do parâmetro g_z (g paralelo ou g_{\parallel}) diminui. Na Tabela 7 vemos que os maiores valores de A_{\parallel} e os menores valores de g_{\parallel} são para os complexos de Cu^{2+} com os biocarvões de farelo de mamona, devido às interações do cobre divalente com os nitrogênios de restos de proteínas existentes no material inicial. Para as demais biomassas, a interação do Cu^{2+} com a matéria orgânica pirolisada, observando-se pelo parâmetro de A_{\parallel} , por apresentarem esses valores relativamente menores que os biocarvões de farelo de mamona, se dão através dos átomos de oxigênio. Indicando que, na falta de nitrogênio a interação se dá através do oxigênio. As análises de CHN trazem quantidades de nitrogênio para o farelo de mamona de mínimo quatro vezes maiores em comparação aos pirolisados das demais biomassas.

Os resultados para os biocarvões com granulometria de 1,0 mm não estão sendo expostos aqui por apresentarem valores bem similares aos de granulometria de 0,5 mm, servindo os pirolisados de 0,5 mm de dimensão como base de explicação para o conjunto de dados.

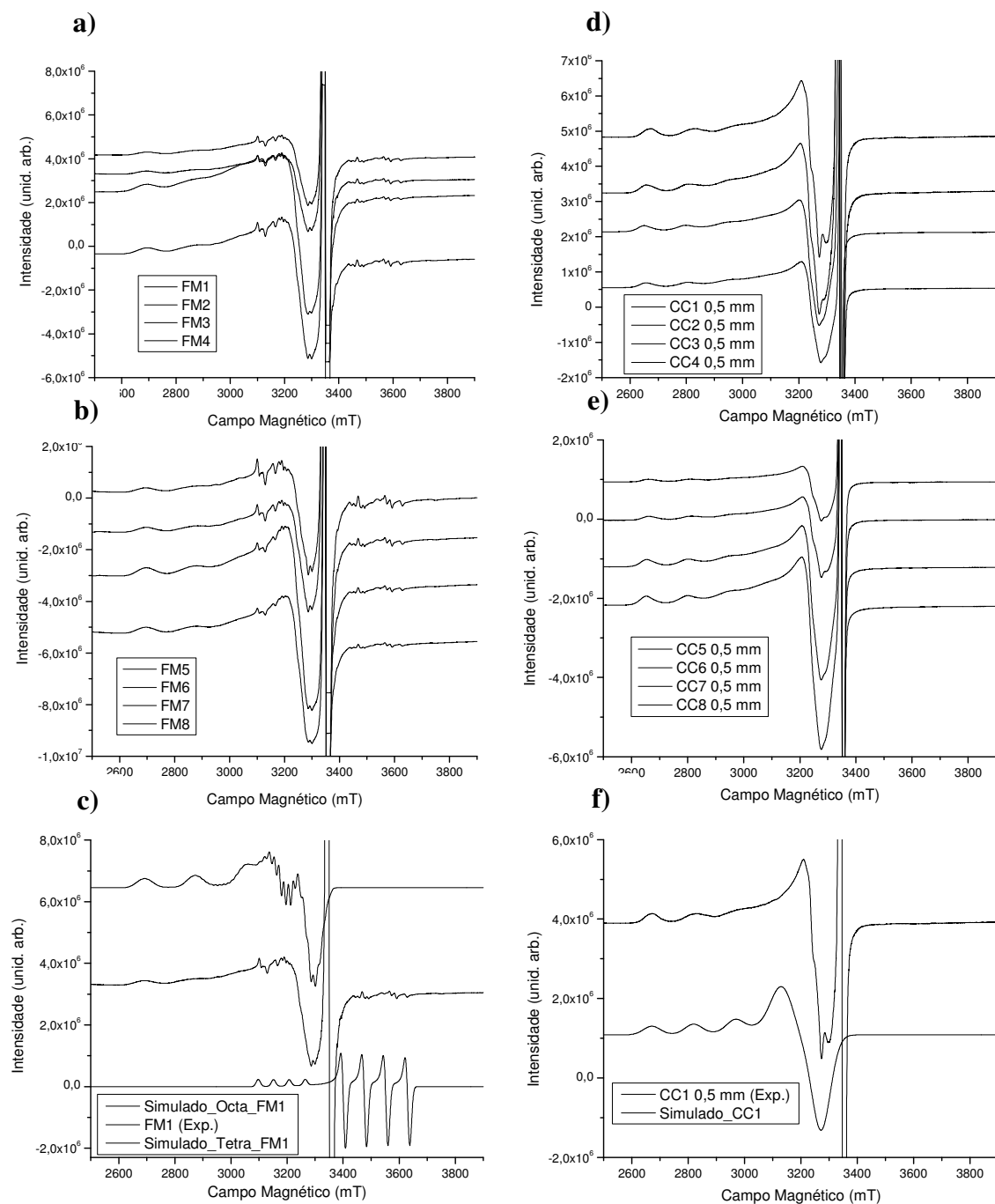


Figura 17 - Espectros de EPR a) experimentais dos pirolisados de farelo de mamona, ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; b) experimentais dos pirolisados de farelo de mamona, ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; c) do ensaio FM1 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon Cu^{2+} e do simulado para o cobre em simetria octaédrico (Octa) e em simetria tetraédrica (Tetra) no ensaio FM1; d) experimentais dos pirolisados de casca de coco (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; e) experimentais dos pirolisados de casca de coco (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; f) do ensaio CC1 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon Cu^{2+} e do simulado para o cobre em simetria octaédrico (Octa) e em simetria tetraédrica (Tetra) no ensaio CC1 (granulometria 0,5 mm).

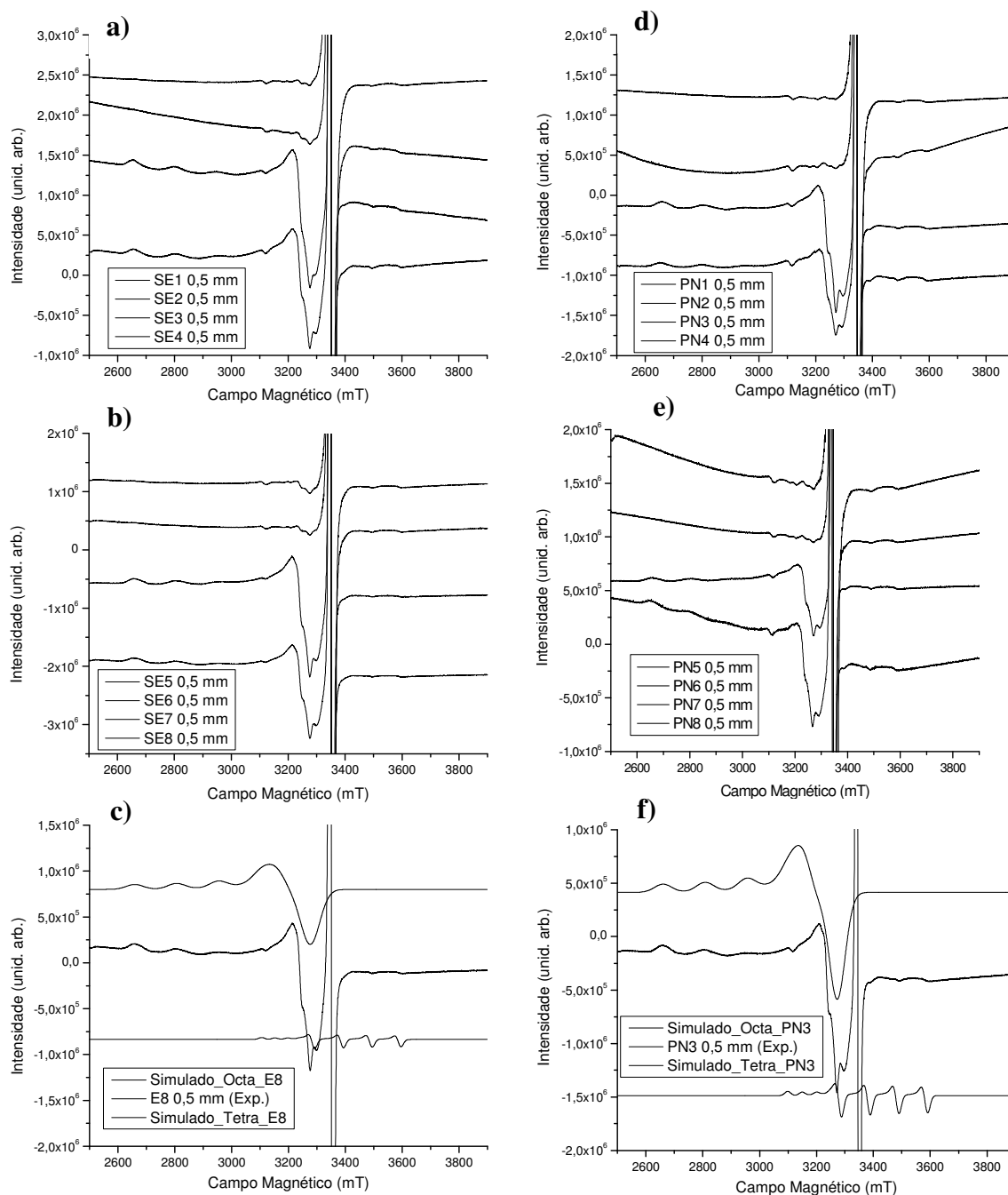


Figura 18 - Espectros de EPR. a) experimentais dos pirolisados de serragem de eucalipto (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; b) experimentais dos pirolisados de serragem de eucalipto (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; c) do ensaio SE8 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon Cu^{2+} e do simulado para o cobre em simetria octaédrico (Octa) e em simetria tetraédrica (Tetra) no ensaio SE8; d) experimentais dos pirolisados de serragem de pinus (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; e) experimentais dos pirolisados de serragem de pinus (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon Cu^{2+} ; f) do ensaio PN3 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon Cu^{2+} e do simulado para o cobre em simetria octaédrico (Octa) e em simetria tetraédrica (Tetra) no ensaio PN3 (granulometria 0,5 mm).

Tabela 7 - Valores dos parâmetros de EPR obtidos simulando a presença do íon Cu^{2+} em simetria octaédrica nos pirolisados das biomassas de casca de coco (granulometria de 0,5 mm), serragem de eucalipto (granulometria de 0,5 mm), farelo de mamona e serragem de pinus (granulometria de 0,5 mm)

Parâmetros Simulados Cu Octaédrico CC 0,5mm					Parâmetros Simulados Cu Octaédrico SE 0,5mm				
Testes	A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}	Testes	A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}
CC1	25	160	2,0900	2,3200	SE1	25	140	2,0800	2,3500
CC2	25	160	2,0900	2,3300	SE2	25	140	2,0800	2,3500
CC3	25	160	2,0900	2,3350	SE3	25	140	2,0800	2,3550
CC4	25	160	2,0850	2,3350	SE4	25	160	2,0676	2,3300
CC5	25	160	2,0850	2,3300	SE5	25	160	2,0850	2,3300
CC6	25	160	2,0850	2,3300	SE6	25	160	2,0850	2,3300
CC7	25	160	2,0850	2,3300	SE7	25	160	2,0850	2,3300
CC8	25	160	2,0850	2,3350	SE8	25	160	2,0850	2,3300
Parâmetros Simulados Cu Octaédrico FM					Parâmetros Simulados Cu Octaédrico PN 0,5mm				
Testes	A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}	Testes	A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}
FM1	25	190	2,0950	2,2650	PN1	25	140	2,0750	2,3300
FM2	25	193	2,1000	2,2600	PN2	25	140	2,0750	2,3300
FM3	25	198	2,1100	2,2575	PN3	25	160	2,0850	2,3250
FM4	25	195	2,1020	2,2585	PN4	25	160	2,0850	2,3250
FM5	25	195	2,1040	2,2575	PN5	25	140	2,0750	2,3300
FM6	25	186	2,0925	2,2690	PN6	25	140	2,0750	2,3300
FM7	25	190	2,0965	2,2615	PN7	25	160	2,0700	2,3300
FM8	25	194	2,1025	2,2600	PN8	25	160	2,0700	2,3300

Legenda: A_{\perp} ou $A(x)$ e $A(y)$ = constante de interação hiperfina do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do spin do núcleo, tudo do íon Cu^{2+} , no referido ensaio, considerando-se o eixo x e y; A_{\parallel} ou $A(z)$ = constante de interação hiperfina do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do spin do núcleo, tudo do íon Cu^{2+} , no referido ensaio, considerando-se o eixo z. g_{\perp} ou $g(x)$ e $g(y)$ = fator “g” do Cu^{2+} no eixo x e y; g_{\parallel} ou $A(z)$ = fator “g” do Cu^{2+} no eixo x e y.

5.5.1.2 Sonda de VO^{2+}

Para o caso da vanadila, VO^{2+} , de estrutura d^1 , como o elétron desemparelhado ocupa agora orbital d_{xy} , quanto maior for a interação dos elétrons dos orbitais “p” da MO com o orbital $dx^2 - y^2$ do vanádio mais o elétron desemparelhado se desloca para longe do núcleo do íon metálico. Agora ocorre o contrário do que se descreveu para os

íons Cu^{2+} , as constantes Al diminuem e os parâmetros g_l aumentam com a força do campo ligante.

Observando-se os dados da Tabela 8, verificam-se de forma geral, que os testes 1, 2, 5 e 6 para os biocarvões de pinus e eucalipto não apresentaram complexação com os íons VO^{2+} . Nesses casos a biomassa apresentou uma grande sensibilidade à temperatura de 350 °C o que acabou provocando não a destruição dos sítios que fariam complexação com os íons VO^{2+} , pois as quantidades de átomos de oxigênio não são menores nesses casos quando se observa os dados das análises elementares, mas o que pode ter ocorrido é que estes não estão disponíveis para se complexarem, afetando negativamente, no futuro, nos seus desempenhos para atuarem como condicionador de solo. Já para os biocarvões de farelo de mamona e casca de coco, os grupos oxigenados, por exemplo, estariam disponíveis na periferia para a complexação e atuar como um bom condicionador de solo. Esse melhor desempenho na complexação de VO^{2+} pode ser devido à composição da biomassa original do farelo de mamona apresentar minerais em sua constituição (dados de raios X e FTIR) que possibilitaram a proteção de grupos oxigenados, deixando-os disponíveis para realizarem ligações futuras.

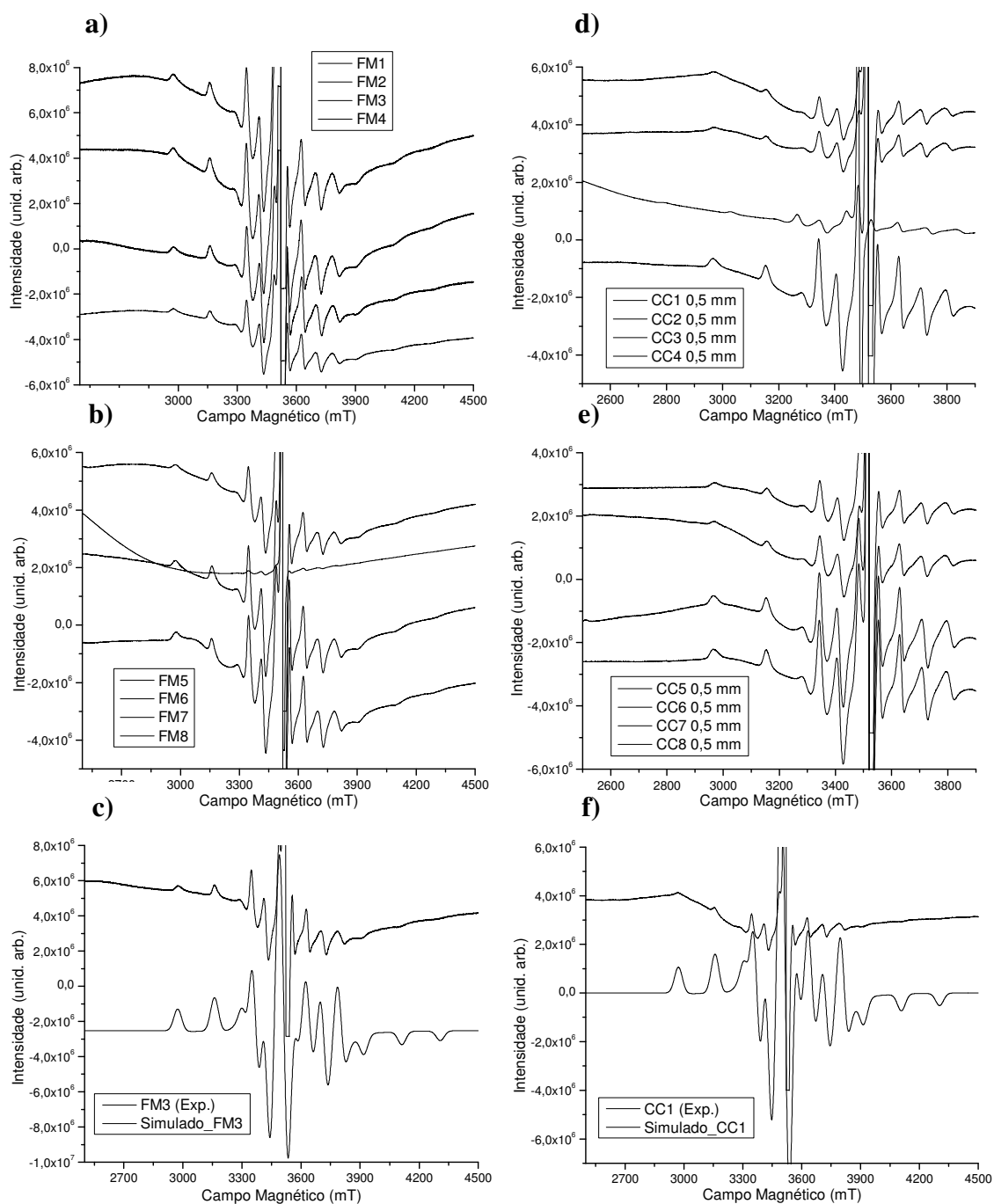


Figura 19 - Espectros de EPR **a)** experimentais dos pirolisados de farelo de mamona, ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; **b)** experimentais dos pirolisados de farelo de mamona, ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; **c)** do ensaio FM3 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon VO^{2+} e do simulado para a vanadila (VO^{2+}) no ensaio FM3; **d)** experimentais dos pirolisados de casca de coco (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; **e)** experimentais dos pirolisados de casca de coco (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; **f)** do ensaio CC1 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon VO^{2+} e do simulado para a vanadila (VO^{2+}) no ensaio CC1 (granulometria 0,5 mm).

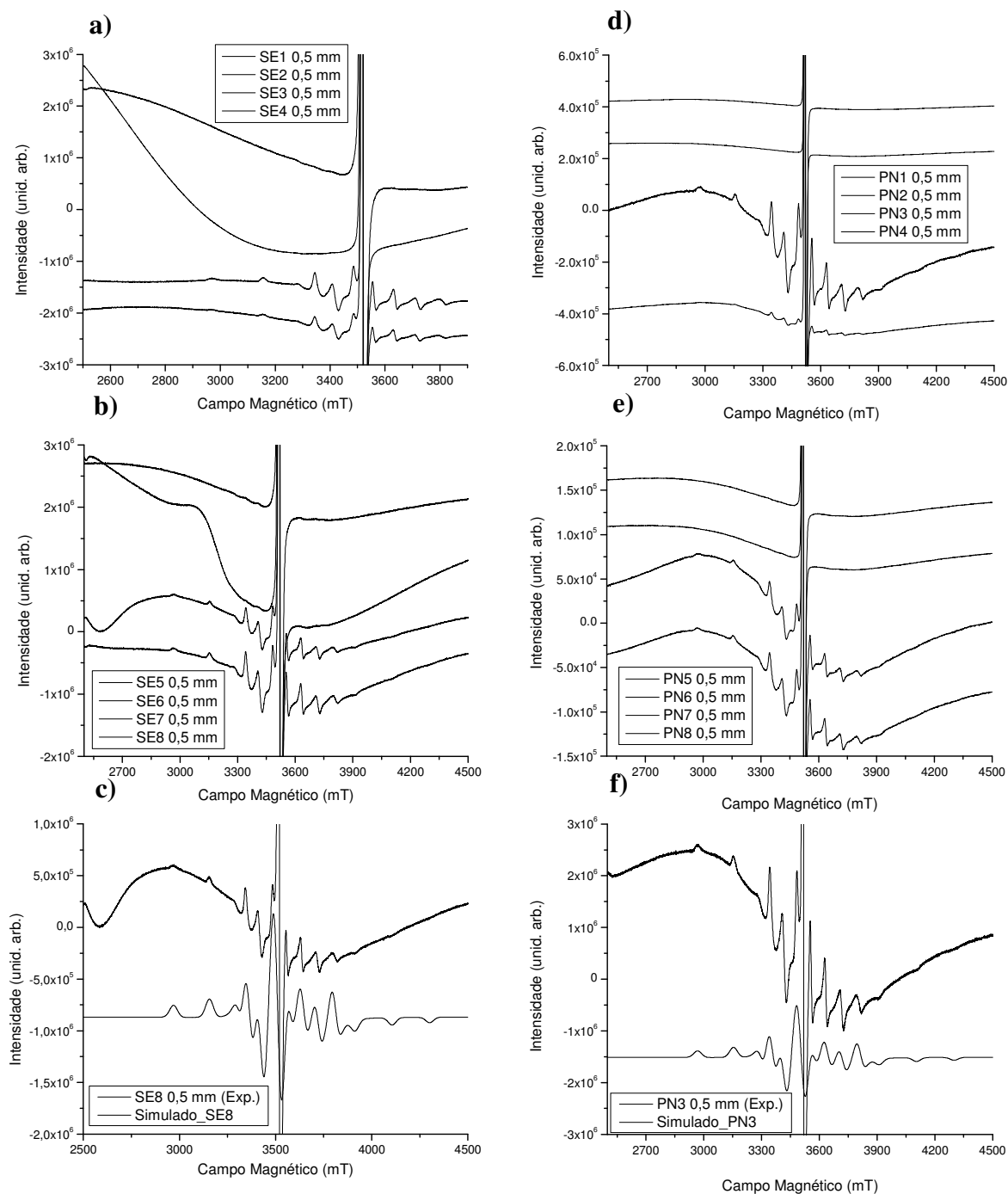


Figura 20 - Espectros de EPR a) experimentais dos pirolisados de serragem de eucalipto (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; b) experimentais dos pirolisados de serragem de eucalipto (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; c) do ensaio E8 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon VO^{2+} e do simulado para a vanadila (VO^{2+}) no ensaio E8; d) experimentais dos pirolisados de serragem de pinus (granulometria 0,5 mm), ensaios de 1 a 4, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; e) experimentais dos pirolisados de serragem de pinus (granulometria 0,5 mm), ensaios de 5 a 8, resultantes do tratamento com o íon VO^{2+} ; f) do ensaio PN3 experimental (Exp.) resultante do tratamento com o íon VO^{2+} e do simulado para a vanadila (VO^{2+}) no ensaio PN3 (granulometria 0,5 mm).

Tabela 8 - Valores dos parâmetros de EPR obtidos simulando a presença do íon VO^{2+} nos pirolisados das biomassas de casca de coco (granulometria de 0,5 mm), serragem de eucalipto (granulometria de 0,5 mm), farelo de mamona e serragem de pinus (granulometria de 0,5 mm)

Parâmetros Simulados Vanádio - CC 0,5mm					Parâmetros Simulados Vanádio - E 0,5mm				
	A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}		A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}
CC1	63	172	1,9700	1,9365	SE1	-	-	-	-
CC2	65	172	1,9750	1,9365	SE2	-	-	-	-
CC3	67	172	1,9750	1,9380	SE3	63	172	1,9735	1,9376
CC4	67	172	1,9750	1,9380	SE4	64	172	1,9735	1,9376
CC5	67	174	1,9750	1,9340	SE5	-	-	-	-
CC6	67	174	1,9750	1,9340	SE6	-	-	-	-
CC7	67	174	1,9750	1,9340	SE7	-	-	-	-
CC8	67	174	1,9750	1,9340	SE8	64	172	1,9735	1,9376
Parâmetros Simulados Vanádio - FM					Parâmetros Simulados Vanádio - PN0,5mm				
	A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}		A_{\perp} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_{\parallel} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	g_{\perp}	g_{\parallel}
FM1	62	172	1,9750	1,9370	PN1	-	-	-	-
FM2	62	172	1,9750	1,9367	PN2	-	-	-	-
FM3	62	172	1,9745	1,9363	PN3	66	172	1,9758	1,9375
FM4	62	172	1,9746	1,9363	PN4	66	172	1,9758	1,9375
FM5	62	172	1,9743	1,9363	PN5	-	-	-	-
FM6	62	172	1,9750	1,9375	PN6	-	-	-	-
FM7	62	172	1,9743	1,9363	PN7	64	172	1,9755	1,9375
FM8	62	172	1,9743	1,9355	PN8	64	172	1,9755	1,9375

Legenda: A_{\perp} ou $A(x)$ e $A(y)$ = constante de interação hiperfina do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do spin do núcleo, tudo do íon VO^{2+} , no referido ensaio, considerando-se o eixo x e y; A_{\parallel} ou $A(z)$ = constante de interação hiperfina do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético do spin do núcleo, tudo do íon VO^{2+} , no referido ensaio, considerando-se o eixo z. g_{\perp} ou $g(x)$ e $g(y)$ = fator “g” do VO^{2+} no eixo x e y; g_{\parallel} ou $A(z)$ = fator “g” do VO^{2+} no eixo x e y.

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de biocarvão são geralmente caracterizados por bandas largas e inexpressivas, como o exemplo ilustrado na Figura 21, desta forma, o tratamento descrito no tópico Procedimento Experimental deste relatório, páginas 37 e 38,

seção 3.3.6, foi necessário para uma observação mais clara e identificação das absorções características.

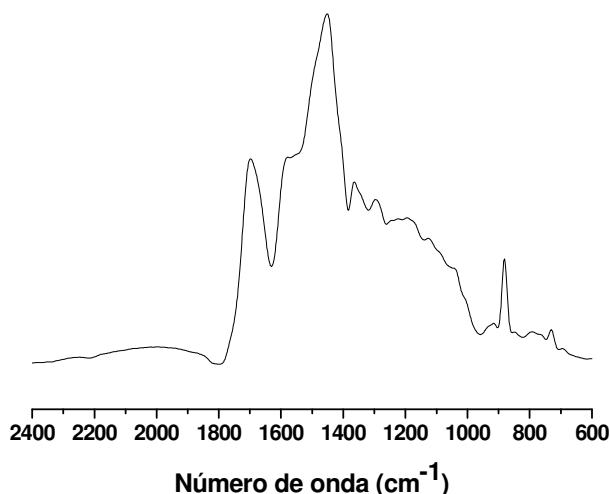


Figura 21 - Espectro de FTIR tratado com a função Kubelka-Munk para a amostra FM1.

Na análise de todos os FTIR desse estudo (Figuras 22 e 23), partindo-se do material *in natura* para os pirolisados, observou-se que algumas bandas apresentaram um pequeno deslocamento no eixo x (número de onda). Não se descartou a possibilidade de que algumas bandas características pudessem conter uma variação.

Podemos observar uma grande similaridade das funções químicas contidas em todas as amostras estudadas, entretanto essas análises não possibilitam a quantificação desses grupos funcionais.

Os espectros das biomassas que foram investigadas em duas granulometrias (0,5 mm e 1,0 mm), casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus, foram somente aqui apresentadas na granulometria de até 0,5 mm devido a similares na composição dos sinais.

O processamento térmico de pirólise dos materiais vegetais conferiu, no geral, a perda de certos grupos OH ($3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$). Esta perda de OH pode estar associada à remoção de água e compostos voláteis que apresentam grupos OH em sua estrutura, assim como o rearranjo na estrutura formando ligações com outros grupos químicos, como, por exemplo, OH de fenólicos e ácidos carboxílicos (1250 cm^{-1} e 1375 cm^{-1}) e de C=O cetônicas ($\sim 1625\text{ cm}^{-1}$). Apesar das perdas de moléculas pelo aquecimento verifica-se conservação de CH de alifáticos (2800 cm^{-1} e 3015 cm^{-1}) nos biocarvões. Observa-se ainda presença significativa de ligações C=O, C=N, C=C (aril, ligações

duplas, anéis aromáticos, em $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$). Ligações C=C proporcionam ao produto final uma estabilidade de maior proporção química se estas pertencerem a uma rede similar à estrutura grafítica conjugadas. A conservação de grupos oxigenados e nitrogenados na superfície dos biocarvões é de grande importância para a atuação do biocarvão no solo, uma vez que poderá complexar a íons metálicos nutrientes essenciais às plantas, e substâncias tóxicas, e ajudar na retenção de água e participar da estruturação do solo e controle do pH.

Tabela 9 – Grupos funcionais das amostras pirolisadas e *in natura* determinadas pelas análises de FTIR

Experimental	Teórico	Atribuições
477	428 ^a	δ fora do plano de C=C do anel
625	1000 – 600 ^b	v de compostos minerais
815	815 ^b	δ de C-H fora do plano aromático
955	930 ^c	Grupos aromáticos ramificados, mono e policíclicos
1115	1110 ^d	$\nu_{\text{simétrico}}$ de C-O (C-O-C em lignoceluloses)
1250	1250 ^c	v de C-OH (fenólicos e ácidos carboxílicos)
1380	1375 ^d	δ de O-H (fenólico, siringil lignoso)
1525	1514 ^f	v de C=C, N-H (aminas secundárias aromáticas, anéis piridínicos)
1625	1600-1595 ^{f,g}	v de C=C, C=O, C=N (cetonas conjugadas em componentes aromáticos e quinonas, aminas, amidas) δ de O-H de água
1790	1740 ^f	v C=O (cetonas e grupos carboxílicos)
2800	2885 ^d	$\nu_{\text{simétrico}}$ de CH_x alifático
3015	2935 ^d	$\nu_{\text{assimétrico}}$ de CH_x alifático
3235 3410 3560 3715	3200 – 3700 ^{h,i}	v de O-H (água, ligação com H da hidroxila)

Legenda: $\nu_{\text{simétrico}}$ = deformação axial (ou estiramento) simétrico; $\nu_{\text{assimétrico}}$ = deformação axial (ou estiramento) assimétrico; δ = deformação angular.

FONTE: ^ACARDOSO, 2004; ^BFRANCIOSO *et al.*, 2011; ^CÖZÇİMEN E ERSOY-MERİÇBOYU, 2010; ^DKEILUWEIT, 2010; CARRIER *et al.*, 2012; ^ECARRIER *et al.*, 2012; ^FSILVERSTEIN, 1998; ^GBENITES *et al.*, 2005; ^HKIM *et al.*, 2012; ^IKRULL *et al.*, 2012.

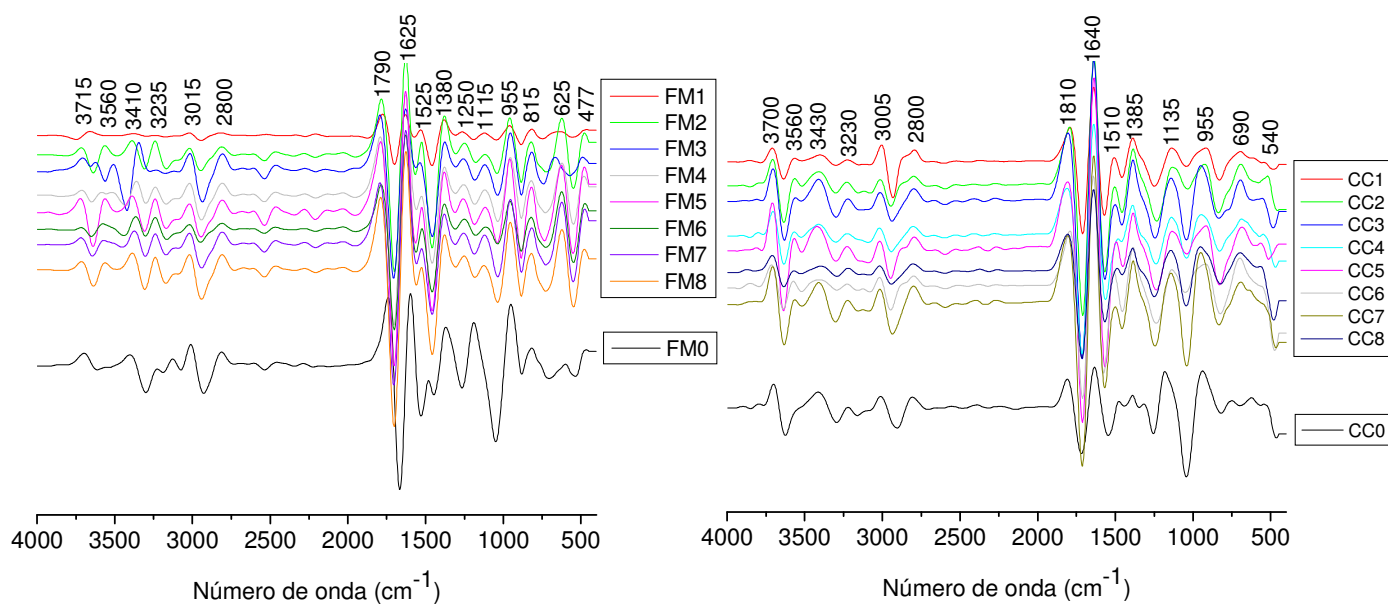


Figura 22 – Espectros de infravermelho em segunda derivada para os biocarvões de farelo de mamona e casca de coco e de suas biomassas precursoras *in natura*.

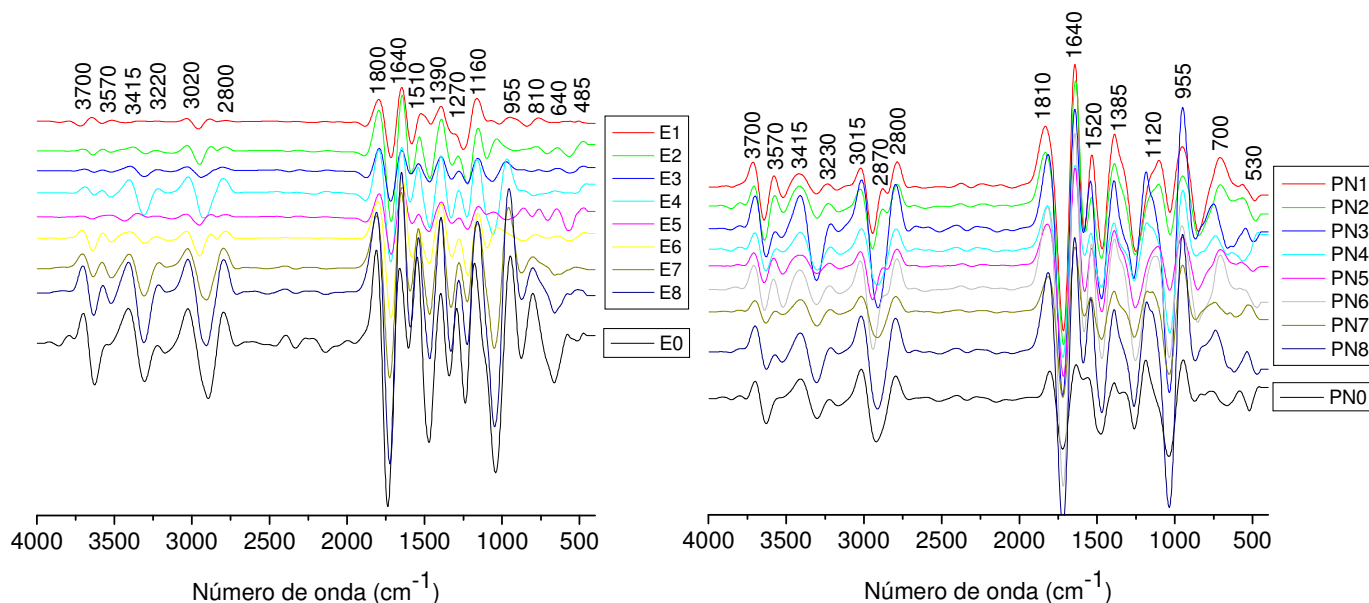


Figura 23 – Espectros de infravermelho em segunda derivada para os biocarvões de serragem de eucalipto e serragem de pinus e de suas biomassas precursoras *in natura*.

As ligações C-C dos anéis de grafite são representados por uma banda permitida de baixa intensidade ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$) e, às vezes, não são visíveis na região do infravermelho, contudo, a substituição do átomo de carbono pelo de nitrogênio nas

ligações aromáticas rompe com a simetria da estrutura dos anéis, promovendo ligações dipolo-dipolo e tornando as bandas ativas no IR. Essa suposição pode ser observada quando se verifica sinal na região de 955 cm^{-1} relativos a grupos aromáticos ramificados, mono e policíclicos.

Com as análises de infravermelho podemos confirmar a existência de grupos reativos importantes (oxigenados e nitrogenados) para atuação do biocarvão como complexante, assim como também a presença de átomos de carbono em sistemas aromáticos que contribuem para a estabilidade química do material carbonizado.

5.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

5.7.1 Farelo de mamona

Os dados provenientes das análises de NMR de ^{13}C de compostos orgânicos fornecem informações tanto a respeito da elucidação da estrutura superficial do material quanto da sua estrutura interna. Sendo assim, através da análise de NMR de ^{13}C da biomassa precursora (farelo de mamona) e de todos os ensaios do planejamento fatorial 2^3 (Tabela 3) obtivemos os espectros ilustrados na Figura 24 seguido dos grupos funcionais identificados nestas amostras (Novotny *et al.*, 2006c).

Analizando-se os espectros das amostras após os tratamentos de pirólise (FM1-FM8), observa-se que todas apresentaram uma menor relação das estruturas alifáticas(Csp^3)/aromáticas(Csp^2), quando comparadas ao espectro da biomassa inicial, além de, algumas ainda conservarem estruturas carbônicas do material de partida, como por exemplo, as amostras FM4, FM7 e FM8 que, conservam grupos carboxílicos ligados a estruturas aromáticas em quantidade significativa. Apesar de as análises de FTIR exibirem sinal de grupos carboxílicos para todos os biocarvões de farelo de mamona, por meio da técnica de NMR de ^{13}C pode-se verificar que a sensibilidade é maior para a detecção desses grupos. Desta forma, podemos verificar com esta análise onde a quantidade de carboxílicos se faz presente em quantidade significativa. Grupos químicos reativos, como é o caso dos carboxílicos, contribuem positivamente para o objetivo do trabalho, uma vez que se pretende chegar a um sólido que tenha periferia funcionalizada e reativa ao mesmo tempo em que seja internamente nanoestruturado e recalcitrante.

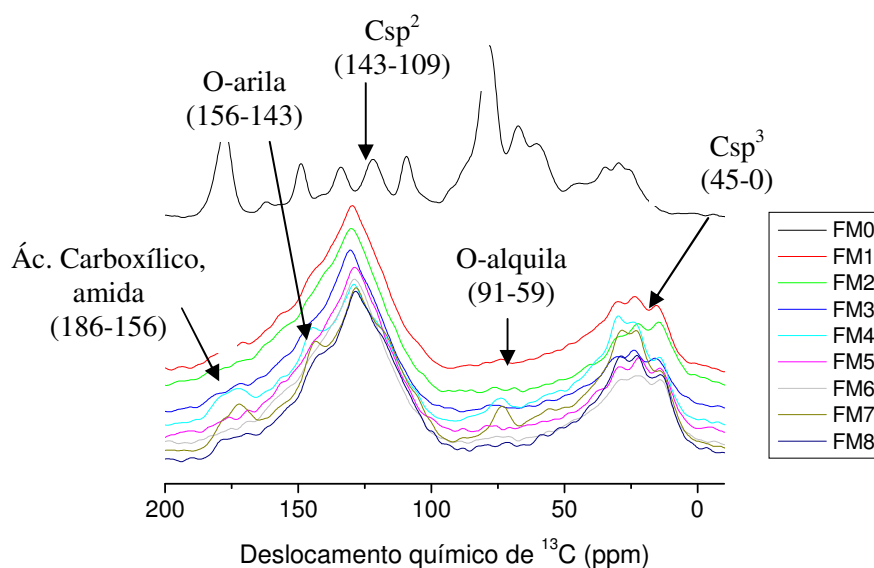


Figura 24 - Espectros de NMR de ^{13}C dos ensaios de farelo de mamona do planejamento fatorial e da biomassa inicial *in natura* (farelo de mamona – FM0).
Legenda: O-Arila = oxigênio de arila; O-alquila = oxigênio de alquila.

Para a obtenção dos componentes puros que constituem as amostras analisadas, trataram-se os dados dos espectros apresentados na Figura 24 quimiometricamente através do método de Resolução Multivariada de Curvas (MRC), obtendo-se os resultados expostos na Figura 25.

Os resultados obtidos com o método MCR indicam que os dados iniciais (Figura 24) podem ser satisfatoriamente modelados como uma mistura de dois componentes, sendo um deles um material mais carbonizado (componente 1, Figura 25) e o outro parcialmente carbonizado que ainda guarda características dos precursores (O-alquila e di-O-alquila da celulose a 72 ppm e ombro a aproximadamente 110 ppm; O-arila a 143 ppm da lignina e carboxílico alifático a 173 ppm) (componente 2, Figura 25). Foram também determinadas as concentrações estimadas dos componentes 1 e 2 nas amostras de biocarvão (Figura 26).

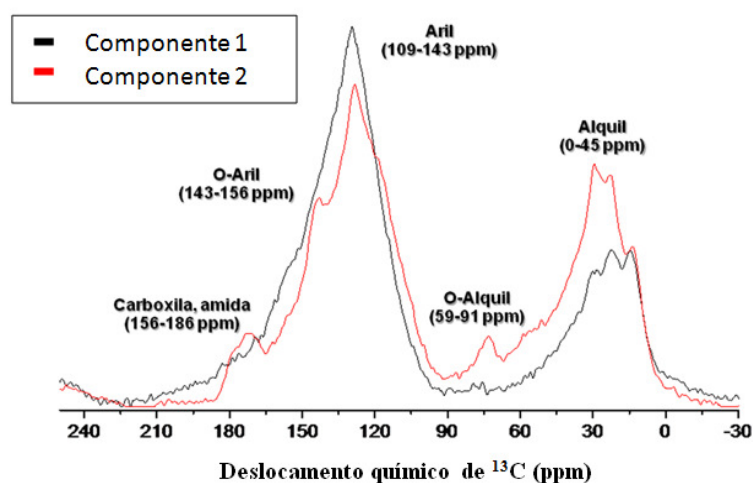


Figura 25 - Decomposição dos espectros de NMR de ^{13}C das amostras do planejamento fatorial (Figura 3) através do método de MCR.

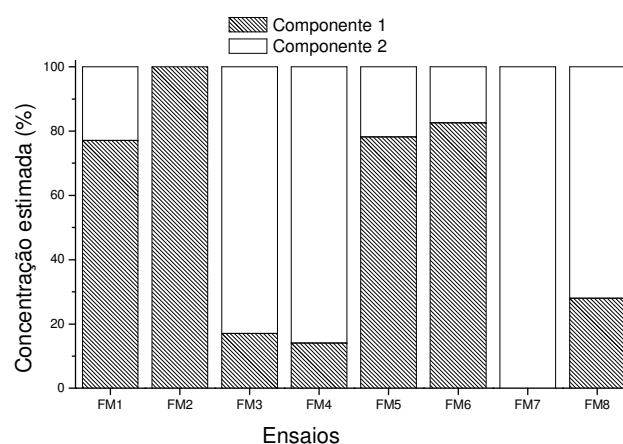


Figura 26 - Concentração estimada para as amostras do planejamento fatorial (Tabela 3) dos componentes 1 e 2 (Figura 25).

As amostras FM3, FM4, FM7 e FM8, foram aquelas que apresentaram as maiores porcentagens de componente 2, que é o componente que mais preserva as características da biomassa inicial. A preservação de grupos funcionais oxigenados é de grande importância, pois se espera que o condicionador de solo tenha a periferia funcionalizada para que desta forma possam reter água, íons metálicos nutrientes, ou tóxicos, e agrotóxicos, conforme idealizado na Figura 27.

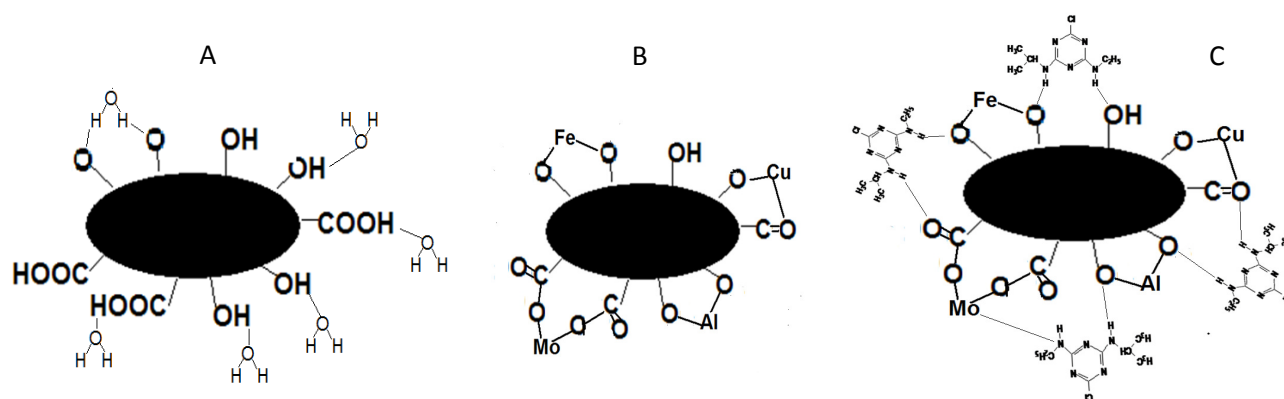


Figura 27 - Esquemas idealizando estrutura e funções do biocarvão no solo. (A) biocarvão com estrutura interna grafítica, e externa funcionalizada, atuando como retentor de água através de ligações de hidrogênio; (B) retentor de íons metálicos nutrientes e íons metálicos tóxicos para plantas; (C) retentor de agrotóxico.

Verificam-se no espectro de NMR de ^{13}C da amostra FM3, que os grupos oxigenados não estão presentes como nas amostras FM4, FM7 e FM8. Assim, o componente 2 não se refere especificamente a esses grupos, considera também a relação de estruturas alifáticas/aromáticas em sua constituição, que é maior no componente 2 em relação ao componente 1 nesses casos. Desta forma, o biocarvão FM7, que seria a amostra de maior interesse, quando observamos os dados das Figuras 24 e 25, por apresentar maior quantidade de grupos oxigenados na periferia através da maior percentagem de componente 2, acaba por ser uma das relevantes e não a mais relevante, pois se deve também considerar que além dos grupos funcionalizados na periferia o interior do biocarvão deve apresentar uma maior nano estruturação possível, que é oferecida pela menor relação de grupos alifáticos/aromáticos. Sendo assim a presença tanto do componente 1 quanto do 2 no biocarvão será de grande importância, devido às características que cada um agrega ao material (Figura 26).

5.7.2 Casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus

Os resultados das análises de NMR de ^{13}C realizadas para os biocarvões de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus de granulometria de até 0,5 mm se encontram ilustradas na Figura 28. Esses foram agrupados em um tópico em

separado do farelo de mamona por apresentarem além das condições de pirólise idênticas o tamanho granulométrico também similar.

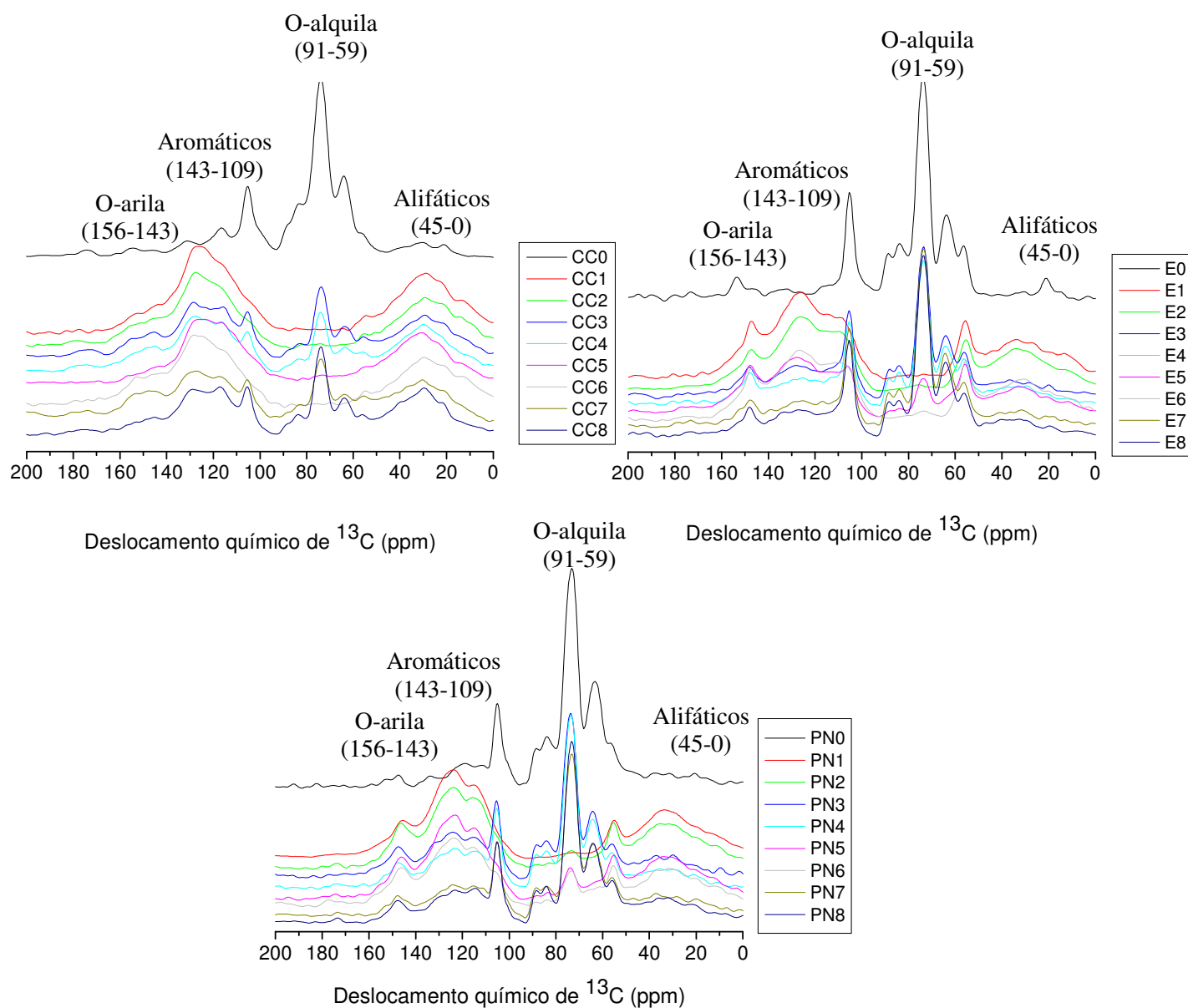


Figura 28 - Espectros de NMR de ^{13}C dos ensaios de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus do planejamento fatorial e de suas biomassas precursoras *in natura* (CC0, E0 e PN0).

Observando-se a Figura 28 verifica-se que nenhuma das três biomassas apresentaram sinais de grupos carboxílicos e amida (186-156 ppm) nos resultados das análises por NMR de ^{13}C , ao contrário do farelo de mamona. Os grupos carboxílicos que são fatores contribuintes para o material desejável, mais especificamente grupos OH

de carboxílicos, pela técnica de FTIR exibiram sinal apenas para a biomassa de serragem de eucalipto ($\sim 1270\text{ cm}^{-1}$), contudo por NMR de ^{13}C a quantidade disposta neste material não foi detectável. Para as biomassas de casca de coco e serragem de pinus não se confirmou a presença de carboxílicos nem por FTIR ($\sim 1250\text{ cm}^{-1}$) e nem por NMR de ^{13}C (186-156 ppm).

Na temperatura mais baixa de pirólise ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) – ensaios 3, 4, 7 e 8 – todas as biomassas conservaram um sinal de celulose a aproximadamente (110 ppm), caracterizando-os como materiais parcialmente degradados, e maiores quantidades de grupos o-alquila, como pode ser observado no sinal entre 80-70 ppm. A quantidade de oxigênio no material é de interesse, contudo se a presença desse átomo estiver associado às cadeias carbônicas aromáticas.

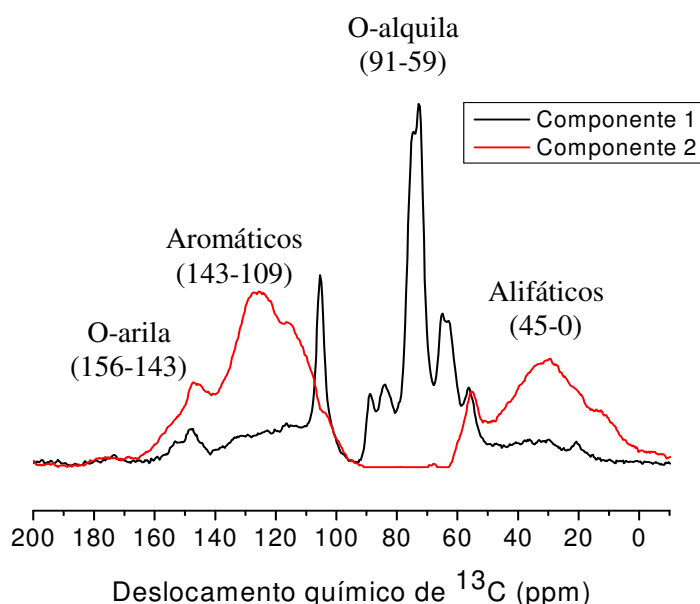


Figura 29 - Decomposição dos espectros de NMR de ^{13}C dos ensaios de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus do planejamento fatorial (Tabela 3) através do método de MCR.

O processo de pirólise pelo qual todas as biomassas da Figura 28 passaram foram de expressiva influência para a formação de estruturas aromáticas (143-109 ppm), visto que as suas biomassas precursoras exibiram por NMR de ^{13}C quantidades de estruturas aromáticas insignificativas. A estruturação em compostos aromáticos é um

fator muito importante para a conservação da estabilidade da estrutura frente à degradação.

Para a obtenção dos componentes puros que constituem as amostras analisadas, trataram-se também os dados dos espectros apresentados na Figura 28 quimiometricamente através do método de Resolução Multivariada de Curvas (MRC), obtendo-se os resultados expostos na Figura 29.

Assim como ocorreu com os resultados de farelo de mamona os de CC, SE e PN obtidos com o método MCR indicam que os dados iniciais (Figura 28) também podem ser satisfatoriamente modelados como uma mistura de dois componentes. O componente 1 pode ser resumidos como sendo constituído de basicamente cadeias carbônicas alifáticas com ligações com átomos de oxigênio, e o componente 2 constituído de estruturas aromáticas significativas como também em menores dimensões de cadeias aromáticas oxigenadas, cadeias carbônicas alifáticas e cadeias carbônicas alifáticas oxigenadas. Quanto maior a quantidade do componente 2 presente nos biocarvões, maior será a contribuição pela estabilidade (aromáticos) e reatividade (grupos oxigenados, principalmente os aromáticos que são os mais importantes).

Foram também determinadas as concentrações estimadas dos componentes 1 e 2 nos ensaios de CC, SE e PN e seus precursores (Figura 30).

Os ensaios 1, 2, 5 e 6, foram aqueles que apresentaram as maiores porcentagens de componente 2, que é aquele de maior interesse, uma vez que consiste principalmente de quantidade significativas de estruturas aromáticas.

Os resultados provenientes da Figura 30 podem servir de indicação para qual das biomassas o processo de degradação térmico realizado é mais facilitado, ou seja, mais resistente à transformação, comparando-se a porcentagem do componente 2 presente nessas amostras. Sem dúvida os ensaios com a casca de coco ilustraram maior porcentagem de conversão no componente 2 que as demais biomassas. Já se avaliando os material de serragem de eucalipto e pinus, os dois sofrem competição, pois ora se apresenta a serragem de eucalipto com maior degradação térmica e ora a serragem de pinus, contudo, na maioria das vezes a serragem de eucalipto é degradada mais facilmente que a serragem de pinus (ensaios 2, 3, 4, 6 e 8). Colocando em ordem crescente de estabilidade estrutural as biomassas, tem-se: CC < SE < PN.

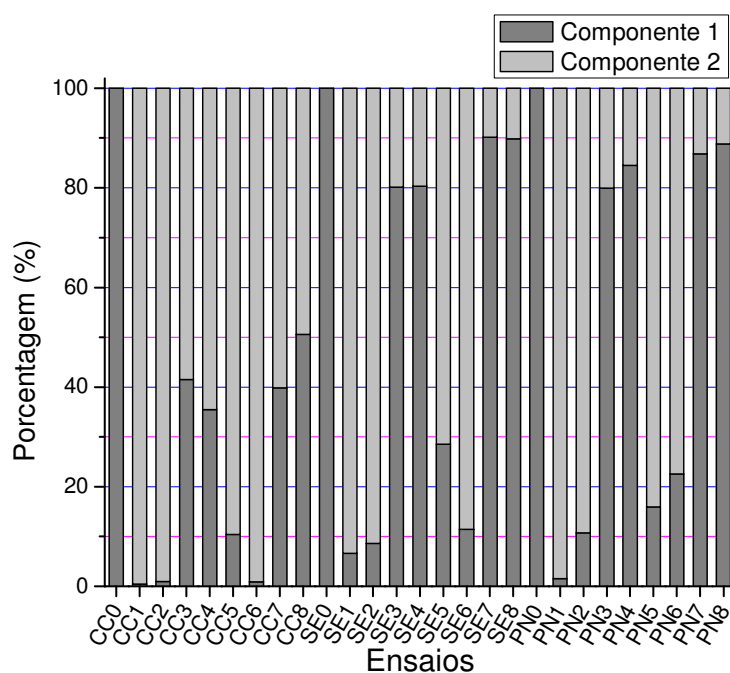


Figura 30 - Concentração estimada para as amostras do planejamento fatorial (Tabela 3) dos componentes 1 e 2 para as biomassas de CC, SE e PN.

5.8 ÁREA SUPERFICIAL

As análises de área superficial foram realizadas para todas as amostras de biocarvão de farelo de mamona além do material de origem. Os resultados de área superficial e porosidade se encontram mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultado das medidas de BET para o FM0 e seus pirolisados

Amostras	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (Å)
FM0	2,97	17,31
FM1	4,22	41,77
FM2	3,85	38,51
FM3	3,18	42,08
FM4	2,31	41,08
FM5	2,67	31,70
FM6	2,03	52,41
FM7	2,46	44,77
FM8	1,87	49,78

Áreas superficiais altas é o objetivo de muitos pesquisadores no preparo de biocarvões, uma vez que maiores áreas superficiais podem favorecer uma maior retenção tanto de nutrientes quanto de substâncias consideradas tóxicas para a biota

local pelo biocarvão. Por outro lado, Bruun *et al.* (2012) relatam que tamanhos de partículas menores, ou seja, maior área superficial faz com que o potencial do biocarvão seja mais suscetível ao ataque de micro-organismos devido a um melhor contato (maior razão volume-superfície). Essa análise é ainda discutida por Zimmerman (2010) quando ilustra em seu estudo com incubação no solo com dois grupos de granulometria de biocarvão, < 0,25 mm e 0,25 – 2 mm, aquele com a fração mais fina liberou mais CO₂ que a fração de maior granulometria. Portanto, ao mesmo tempo em que uma maior área superficial, adquirida pela maior razão volume-superfície, pode ser benéfica para uma maior retenção de moléculas no solo, por outro lado, uma maior área torna o biocarvão mais suscetível ao ataque de micro-organismos.

Os valores de área superficial dos biocarvões de farelo de mamona e da biomassa de origem são pequenos quando se compara com materiais utilizados exclusivamente para adsorção de moléculas na superfície. Neste caso, para se obter uma maior área superficial a temperatura empregada para a produção de biocarvão é mais elevada, como por exemplo, um biocarvão preparado a 900 °C em atmosfera inerte de nitrogênio, e com outras características específicas de preparo, pode apresentar um valor de área superficial de cerca de 452 m² g⁻¹ (Carrier *et al.*, 2012). Entretanto, de acordo com a temperatura empregada neste trabalho, os valores de área superficial ficaram dentro do esperado ao se comparar com outros trabalhos de pesquisa, como é o caso do trabalho de Guo e Song, 2012. Uma das causas dos baixos valores de área superficial pode ser atribuída à alta quantidade de cinzas presente no biocarvão. O farelo de mamona deste estudo apresentou, por meio dos resultados da análise termogravimétrica, o teor de cinzas em torno de 13,27 % em massa. Brunn *et al.* (2012) confirmam que um alto teor de cinzas pode preencher parcialmente ou bloquear o acesso a microporos, reduzindo assim a área da superfície.

Outro fator que irá influenciar nas características de adsorção de moléculas está relacionado com a porosidade do material. A IUPAC propõe uma classificação para a dimensão do poro, baseando-se nas propriedades de adsorção, conforme se pode verificar na Tabela 11. Materiais microporosos estão voltados para a adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como por exemplo, de gases e solventes comuns, os mesoporosos tem capacidade de adsorver moléculas grandes tais como corantes e produtos químicos e os macroporosos, empregados para o transporte de moléculas gasosas.

Tabela 11 - Classificação dos poros segundo o seu diâmetro (Å)

<i>Classificação</i>	<i>Diâmetro médio (Å)</i>
Microporo	< 20 Å
Mesoporo	Entre 20 Å e 500 Å
Macroporo	> 500 Å

FONTE: GREGG e SING (1982)

Montou-se ainda o gráfico da isoterma de adsorção BET para o biocarvão de farelo de mamona, conforme a Figura 31 (à esquerda). Por convenção, a isoterma é plotada em função da quantidade de gás adsorvida pelo seu volume (V_a) em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760 torr) pela da pressão relativa P/P_0 (relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada).

A forma do gráfico de adsorção pode revelar muitos detalhes sobre as características do material, como por exemplo, uma informação importante apresentada pelo formato é sobre a estrutura porosa do material sólido. Existem variadas formas de isotermas conhecidas até hoje (que dependem do tipo de adsorbente, do tipo do adsorbato e das interações intermoleculares entre o gás e a superfície do material), todas são variações de seis tipos principais (Figura 31 – à direita), sendo as cinco primeiras introduzidas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) em 1940 e a sexta foi adicionada mais tarde por Sing, os seis formatos de adsorção tornaram-se o núcleo da classificação da IUPAC das isotermas de adsorção. A isoterma do tipo I é característica de adsorbentes microporosos e com superfície externa relativamente pequena (por exemplo, carvões ativados e peneiras moleculares). Nesse caso forma apenas uma monocamada. Do tipo II descreve adsorção em adsorbentes não porosos e macroporosos com forte interação adsorbato-adsorbente. Do tipo III não são tão comuns, pois apresenta adsorção em adsorbentes macroporosos com fraca interação adsorbato-adsorbente devido a maior afinidade entre as moléculas do adsorbato do que pela superfície do adsorbente. Do tipo IV são obtidas com adsorbentes mesoporosos e quanto menor sua inclinação mais homogênea é a sua distribuição de tamanho de poros. Do tipo V são incomuns e podem aparecer com certos adsorbentes mesoporosos sendo que a interação adsorbente-adsorbato fraca. Do tipo VI caracteriza a ocorrência da adsorção gradual da multicamada de sólidos com a superfície não porosa uniforme (Oscik, 1982; Sing *et al.*, 1982).

Observando-se a Figura 31 (à esquerda), verifica-se que o gráfico experimental do FM1 estaria mais próximo do gráfico II e IV teóricos. A isoterma do tipo II é típica de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, enquanto a isoterma IV de sólidos com mesoporos. Como os biocarvões produzidos neste estudo apresentaram porosidade considerável, corroboradas com as análises de microscopia eletrônica de transmissão e com as medidas de porosidade, pode-se inferir que a isoterma IV seria a mais adequada para a classificação dos biocarvões de farelo de mamona.

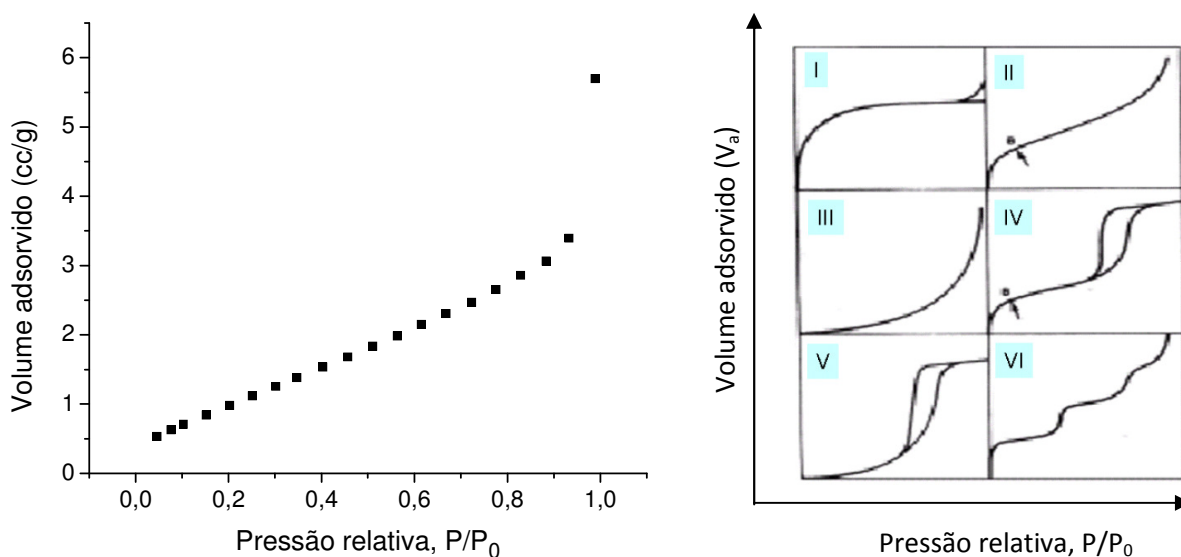


Figura 31 – À esquerda – Isotherma BET para o biocarvão FM1 obtido experimentalmente. À direita – Tipos de isothermas BET.

FONTE: ADAPTADO TEIXEIRA *et al.*, 2001

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas com o farelo de mamona *in natura* e com os biocarvões FM2 e FM7. Estes dois biocarvões foram escolhidos dentre os demais, pois apresentaram resultados de NMR com o tratamento MCR opostos, ou seja, enquanto FM2 apresentou 100 % do componente 1 (menor relação alifáticos/aromáticos), o FM7 apresentou 100 % do componente 2 (grupos oxigenados em maiores proporções).

A Figura 32 ilustra as imagens obtidas por TEM do farelo de mamona precursor (FM0) e do biocarvão FM2. Pela escala ilustrada na imagem, pode-se

verificar na imagem que os poros do FM0 (escala de 500 nm – maior aproximação) estão em menores dimensões que o FM2 (escala 200 nm – menor aproximação) corroborando com os dados de porosidade, que afirmam que o FM0 possuem microporos enquanto que o FM2 e demais biocarvões de farelo de mamona apresentam mesoporos.

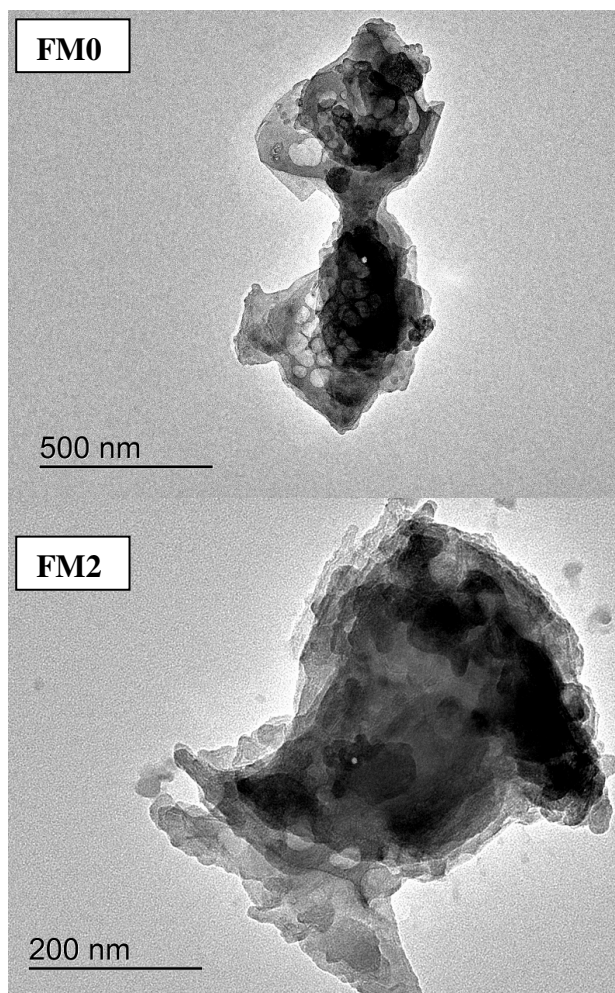


Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras FM0 e FM2.

O resultado da análise de microscopia do FM7, conforme a Figura 33, pode-se observar um padrão organizado por meio de um formato de linhas espaçadas igualmente na imagem. O biocarvão do ensaio 7 nas condições preparadas sendo mais branda que o ensaio 2, pode ter conservado da estrutura original alguns padrões de organização que não degradou por completo com a pirólise.

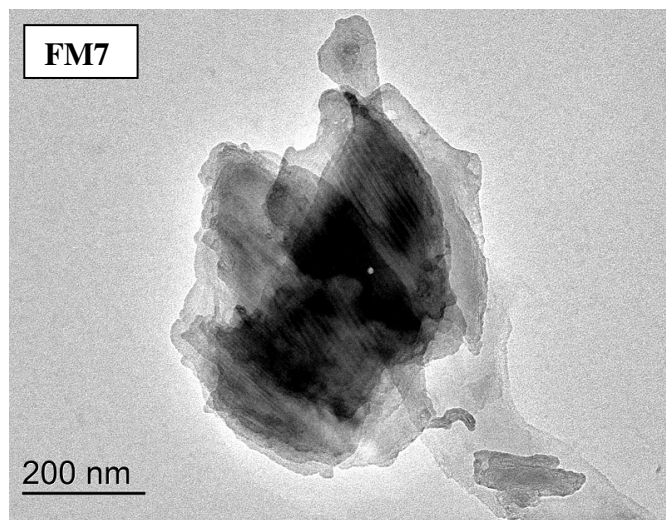


Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra FM7.

5.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi utilizada neste estudo como uma ferramenta para avaliação da estruturação do carbono presente nos biocarvões, para se determinar o grau em que a forma do carbono se aproxima da estrutura grafítica.

Os espectros de Raman obtidos somente para os biocarvões de farelo de mamona apresentaram todos a forma similar ao ilustrado na Figura 34. Analisando-os, verifica-se que os biocarvões de farelo de mamona produzidos não se enquadram na estrutura de carbono grafítico, principalmente pela largura da banda nos espectros de Raman e as distâncias entre as bandas D e G. Podem até estarem com estruturas carbono organizadas em algumas regiões, conforme se idealiza na Figura 35, mas sem uma estruturação altamente organizada. Assim os dados de espectroscopia de Raman e difração de raios X indicam a formação de um material predominantemente desordenado. Em vista da baixa temperatura do processo de pirólise, o que era de se esperar uma vez que foi fornecida pouca energia para que as estruturas se organizassem.

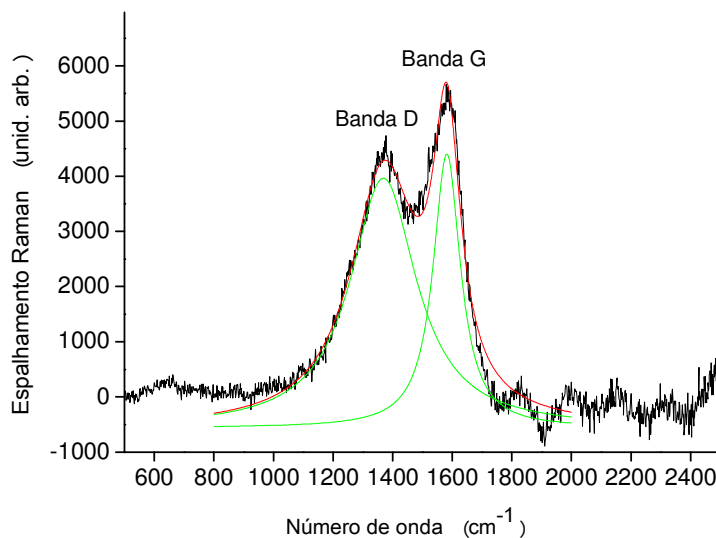


Figura 34 – Espectro de Raman para o biocarvão FM1.

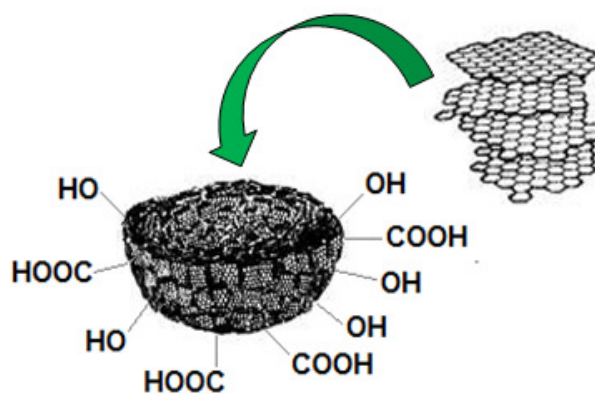


Figura 35 – Estrutura idealizada do biocarvão.

A partir da deconvolução das bandas D e G (Figura 41) foi possível estimar o valor do parâmetro I_D/I_G . A relação entre as intensidades relativas da banda D e banda G (I_D/I_G) é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos no plano (L_a). Para estimar o valor de L_a , aplica-se a relação I_D/I_G no cálculo de L_a , conforme a equação 1 (Tuinstra e Koenig, 1970).

$$L_a = 44 \cdot (I_D/I_G)^{-1} \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 12 – Parâmetros obtidos com os espectros de Raman (ID e IG), relação ID/IG e L_a

Ensaio	Banda D	Banda G	I_D	I_G	I_D/I_G	L_a (Å)
FM1	1367	1567	$6,75 \times 10^{+3}$	$9,67 \times 10^{+3}$	0,70	62,86
FM2	1367	1578	$4,59 \times 10^{+3}$	$7,06 \times 10^{+3}$	0,65	67,69
FM3	1365	1577	$5,96 \times 10^{+3}$	$7,84 \times 10^{+3}$	0,76	57,89
FM4	1366	1581	$6,33 \times 10^{+3}$	$1,02 \times 10^{+4}$	0,62	70,97
FM5	1366	1581	$4,28 \times 10^{+3}$	$6,30 \times 10^{+3}$	0,68	64,71
FM6	1366	1580	$4,72 \times 10^{+3}$	$7,20 \times 10^{+3}$	0,66	66,67
FM7	1366	1581	$4,21 \times 10^{+3}$	$6,89 \times 10^{+3}$	0,61	72,13
FM8	1365	1579	$3,75 \times 10^{+3}$	$5,63 \times 10^{+3}$	0,67	65,67

Após os tratamentos matemáticos nos dados espectroscópicos de Raman os resultados foram expostos na Tabela 12. Em sistemas desordenados, como são os materiais em estudos, L_a pode representar a distância média entre os defeitos.

A variação da posição dos picos D e G indica mudança na fase de agrupamento dos sítios sp^2 , ou ainda variação na quantidade de hidrogênio na amostra. Essa variação pode proporcionar a redução no tamanho dos aglomerados (clusters) de carbono sp^2 e converter anéis em cadeias (Casiraghi *et al.*, 2005). Os biocarvões de FM foram pirolisados sob condições diferenciadas uns dos outros o que proporcionou perdas de átomos e hidrogênio e carbono diferenciados também e assim refletindo em pequenas mudanças na posição das bandas D e G.

5.11 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A análise de espectroscopia de XPS foi realizada somente para as amostras FM4 e FM7, devido a estas apresentarem os melhores resultados em relação à presença de grupos funcionais, confirmada no início do estudo com as análises de espectroscopia de FTIR e NMR de ^{13}C ao mesmo tempo em que possui a quantidade de estruturas aromáticas predominante sobre as alifáticas.

A Figura 36 ilustra a visão geral do resultado obtido com a análise de XPS para a amostra de FM4. A partir desse resultado focou-se no estudo dos átomos de C, O e N. Os espectros individuais desses elementos encontram-se na Figura 37 a 39. Apenas o espectro da Figura 37 que se refere ao C1s passou por um processo de deconvolução para extração dos dados.

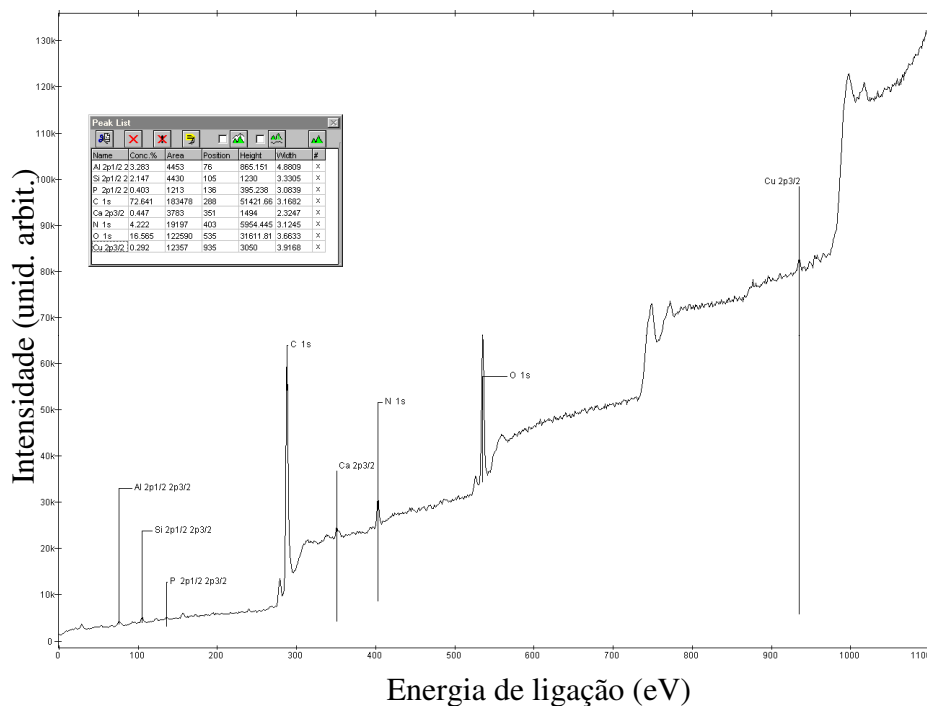


Figura 36 – Espectro de XPS para o FM4.

A técnica de XPS é adequada para realização da qualificação e quantificação dos elementos dos grupos funcionais que se encontram na superfície do material sólido. As áreas dos picos fornecem a porcentagem do elemento químico em questão e, dependendo da posição deste pico podemos prever à qual grupo orgânico está ligado este átomo.

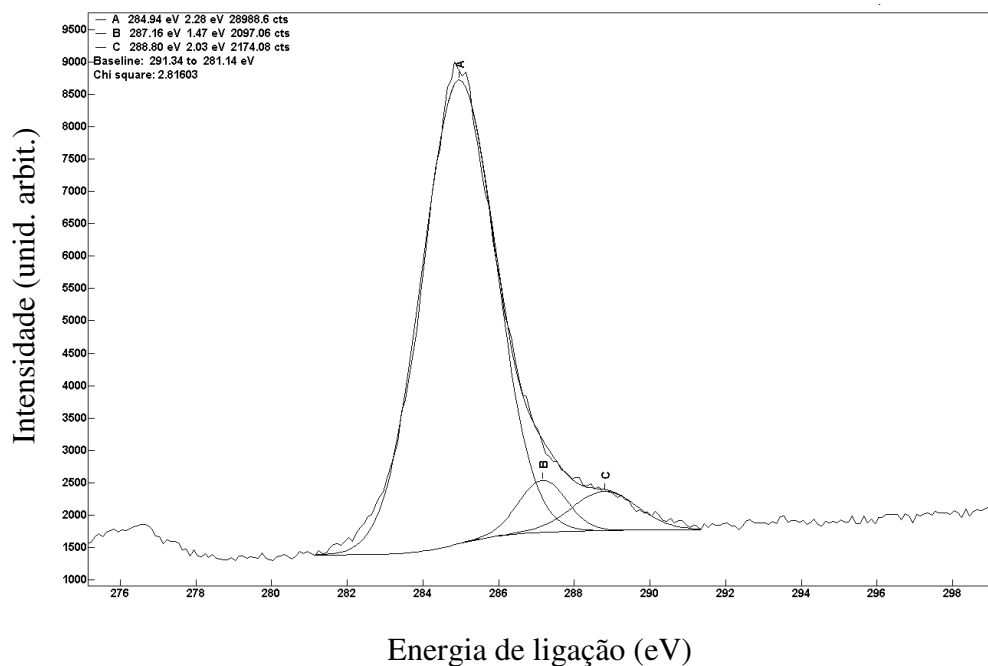


Figura 37 – Espectro de C1s resultante da análise de XPS do FM4 e a sua deconvolução.

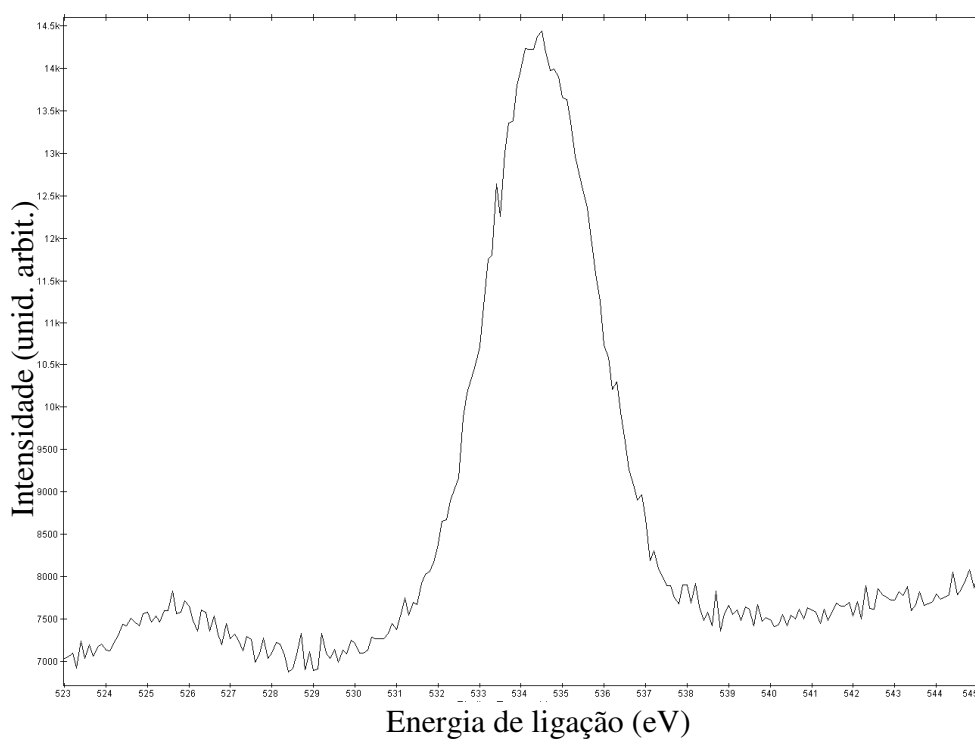


Figura 38 – Espectro de O1s resultante da análise de XPS do FM4.

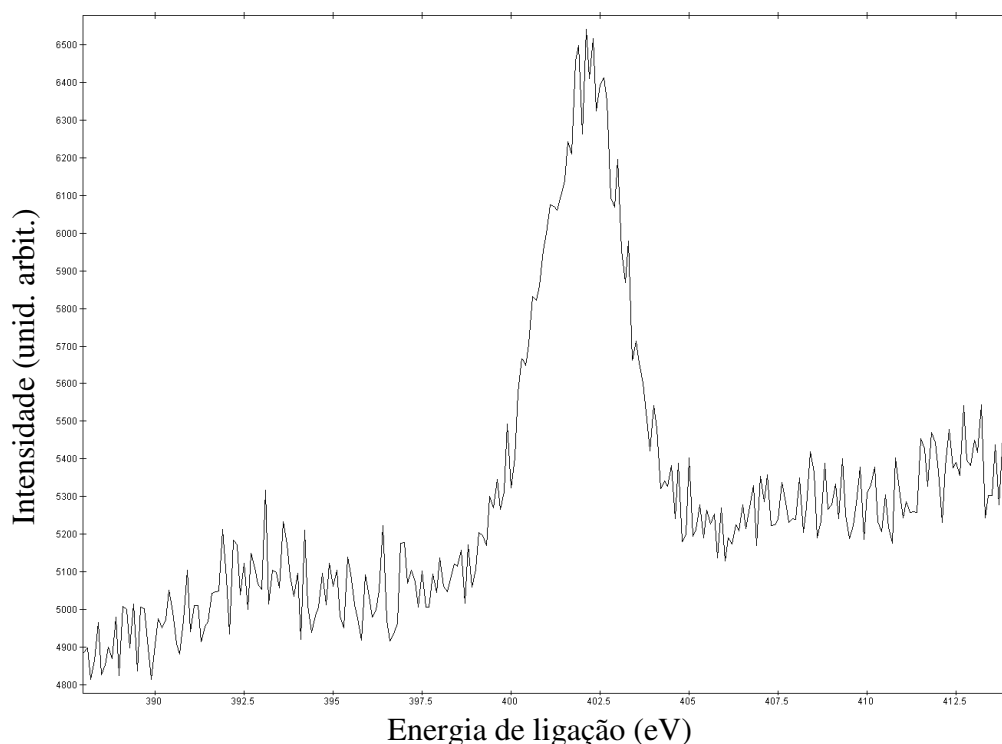


Figura 39 – Espectro de N1s resultante da análise de XPS do FM4.

Tabela 2 - Resultado das análises de espectroscopia de XPS das amostras FM4 e FM7

Elementos	FM4	Posição (eV)	FM7	Posição (eV)	Grupos funcionais
C 1s (1)	72,64 %	284,94	71,38 %	285,01	Carbonos aromáticos e alifáticos
C 1s (2)		287,16		287,32	C-H e C-O (álcoois e fenóis)
C 1s (3)		288,80		289,03	C=O
O 1s	16,56 %	535	16,75 %	536	C-O
N 1s	4,22 %	403	4,36 %	403	N(CH ₃) ₃ , C-NH ₃ ⁺

Ao observar os resultados de XPS ilustrado na Tabela 13 das duas amostras selecionadas, confirmam-se a presença significativa na superfície dos biocarvões de grupamentos carbônicos lábeis, funções oxigenadas (fenóis, álcoois e carboxilas) e nitrogenadas. Estas duas últimas funções podem participar de forma eficaz em ligações com a água, nutrientes, contaminantes, além de contribuir para a estruturação do solo, quando uma vez aplicado sobre a cultura agrícola. Adicionalmente foi ainda identificado a presença de outros elementos em menor proporção no biocarvão (Si, Cu, Ca, P, Al), oriundos da biomassa precursora.

5.12 CÁLCULO DOS EFEITOS

As medidas de caracterização cujos resultados geraram valores numéricos podem ser avaliadas pelo cálculo dos efeitos. Nesse cálculo pode-se observar se a diferença entre o tratamento de uma amostra e outra é resultado do efeito dos parâmetros estudados (temperatura de pirólise (T), tempo de permanência na temperatura de pirólise (P), velocidade de aquecimento (V) e granulometria (G)) ou é erro experimental. Essa avaliação pode ser feita por meio dos resultados em duplicata, e assim ter o valor dos desvios das leituras calculados. Contudo, mesmo possuindo apenas uma leitura das medidas pode-se verificar se a variância nos resultados é devido a erros experimentais considerando que esses são aleatórios e seguem a distribuição normal. Os resultados analisados neste trabalho ora possuíram análises em duplicata e ora não. Assim, para cada caso será citado se foi uma análise em duplicata ou não. A bibliografia utilizada para os cálculos dos efeitos foi Barros Neto *et al.*, 2001.

5.12.1 Farelo de mamona – Planejamento fatorial 2^3

Estudou-se essa biomassa apenas em uma granulometria, desta forma as variáveis estudadas foram três (T, P e V) em dois níveis (conforme dados da Tabela 14), resultando em um planejamento fatorial 2^3 com 8 ensaios a serem analisados.

Os sinais estão dispostos na Tabela 14, em uma ordem padrão. Todas as colunas começam com o nível maior (+) e depois segue alternando com o nível menor (-). Na primeira coluna alterna de um em um (+ - + -...), de dois em dois na segunda coluna (+ + - -...) e na terceira de quatro em quatro (+ + + + - - - -) (Barros Neto *et al.*, 2001).

Tabela 3 – Dados do planejamento fatorial 2^3 da biomassa farelo de mamona

Fatores	(-)	(+)
1. Velocidade de aquecimento (V)	5 °C·min ⁻¹	10 °C·min ⁻¹
2. Temperatura de pirólise (T)	300 °C	350 °C
3. Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	30 min	60 min

AMOSTRAS	VARIÁVEIS		
	V	T	P
	(°C min ⁻¹)	(°C)	(min)
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

5.12.1.1 Cálculo dos efeitos – Rendimento

A Tabela 15 expõe os sinais do planejamento fatorial 2^3 para os experimentos com o farelo de mamona. Ilustra-se ainda os valores dos rendimentos obtidos com a realização em duplicata do ensaio, a média aritmética desses valores e o valor da respectiva variância para cada ensaio. Como as análises individuais foram todas realizadas em duplicata pode-se calcular a estimativa conjunta da variância de uma observação individual como sendo a variância média do conjunto dividida por 2 (obtendo-se a variância do efeito). Utilizando-se a fórmula da equação 2 para o cálculo da variância:

$$s^2 = \frac{\sum_i^N (X - \bar{X})^2}{N - 1}$$

Equação 2

Onde:

N = número total de valores na amostra

\bar{X} = média amostral

S^2 = variância

X= valor da medida

A raiz quadrada do valor da variância do efeito (erro padrão do efeito) irá servir como base para definir se a diferença nos resultados das medidas experimentais entre as amostras é devido à mudança dos níveis dos parâmetros estudados ou erro experimental. Portanto, quando o valor do efeito, em módulo, se encontra abaixo do erro padrão do efeito, o efeito não é considerado significativo por causa dos níveis dos fatores do planejamento fatorial, mas encontra-se dentro dos erros experimentais.

A partir da matriz de planejamento (Tabela 15) define-se uma nova tabela (tabela de coeficientes de contraste - Tabela 16), que possibilitará avaliar os efeitos dos parâmetros do planejamento assim como as interações desses efeitos sobre os resultados das medidas em questão.

Na Tabela 16 têm-se três efeitos principais: efeito 1 - velocidade de aquecimento (V), efeito 2 - temperatura de pirólise e efeito 3 - patamar de permanência na temperatura de pirólise (P); além de três interações de dois fatores, 12, 13 e 23 e uma interação de 3 fatores, 123.

Tabela 15 – Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para o experimento com o farelo de mamona em relação ao rendimento de biocarvão

Ensaio	V (°C/min)	T (°C)	P (min)	Rendimento de biocarvão (%)		Média	Variância
1	+	+	+	58,43	61,73	60,08	5,44
2	-	+	+	58,26	61,15	59,71	4,18
3	+	-	+	67,59	74,37	70,98	22,98
4	-	-	+	67,4	68,49	67,95	0,59
5	+	+	-	58,57	64,03	61,30	14,91
6	-	+	-	58,95	64,20	61,58	13,78
7	+	-	-	68,90	69,48	69,19	0,17
8	-	-	-	69,75	73,45	71,60	6,85
						Variância do efeito	4,31

Os sinais que aparecem nas colunas dos efeitos combinados (12, 13, 23 e 123) são resultados da multiplicação dos sinais das respectivas colunas a que se referem.

Os valores dos efeitos foram calculados multiplicando-se os sinais de cada coluna pela coluna do rendimento médio, os resultados de cada linha foram somados e divididos por quatro, pois cada coluna tem quatro sinais negativos e quatro sinais positivos. Por exemplo, o efeito 1 foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Efeito 1} = (+60,08 - 59,71 + 70,98 - 67,95 + 61,30 - 61,56 + 69,19 - 71,60)/4.$$

Tabela 16 – Coeficiente de contraste para o planejamento fatorial 2^3 do farelo de mamona

Ensaio	V (°C/min) Efeito 1	T (°C) Efeito 2	P (min) Efeito 3	Efeito 12	Efeito 13	Efeito 23	Efeito 123	Rendimento médio
1	+	+	+	+	+	+	+	60,08
2	-	+	+	-	-	+	-	59,71
3	+	-	+	-	+	-	-	70,98
4	-	-	+	+	-	-	+	67,95
5	+	+	-	+	-	-	-	61,30
6	-	+	-	-	+	-	+	61,56
7	+	-	-	-	-	+	+	69,19
8	-	-	-	+	+	+	-	71,60

Ao final dos cálculos construiu-se a Tabela 17, resumindo todos os cálculos dos efeitos obtidos com a análise dos dados de rendimento para o farelo de mamona.

Analizando-se os efeitos dos parâmetros do planejamento fatorial 2^3 dos experimentos com o farelo de mamona juntamente com o erro padrão do efeito sobre o rendimento dos biocarvões, verifica-se que os efeitos dos parâmetros não foram significativos, pois se encontram em módulo abaixo do erro padrão do efeito, com exceção do fator temperatura. Quando a temperatura de pirólise passa de 300 °C para 350 °C o rendimento do biocarvão decresce de 9,27 %, que é simbolizado pelo sinal negativo da passagem do nível menor para o nível maior. Essa análise aponta que apenas o fator temperatura está influenciando na variação do rendimento de biocarvão, os demais parâmetros assim como suas interações estariam dentro dos erros experimentais e não que seja uma influência dos níveis dos parâmetros estudados.

A obtenção de maiores proporções de sólido, biocarvão, após a pirólise é um dos objetivos do trabalho, ou seja, maximizar a produção de biocarvão dentro das condições estudadas.

Tabela 47 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 a partir da Tabela 2 e 3 para o rendimento de biocarvão

<i>Efeitos Principais</i>	
1 Velocidade de aquecimento (V)	0,18
2 Temperatura de pirólise (T)	-9,27
3 Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	-1,23
<i>Interações de dois fatores</i>	
12	-0,13
13	1,52
23	-0,30
<i>Interação de três fatores</i>	
123	-1,20
Variância média	4,31
Erro padrão dos efeitos	2,08

5.12.1.2 Cálculo dos efeitos – Densidade de spins

Calculou-se o efeito dos parâmetros V, T e P nos resultados de densidade de spins para os biocarvões de farelo de mamona seguindo o mesmo procedimento para o cálculo do rendimento de biocarvão, e o resultado final pode ser observado na Tabela 18. Esses dados experimentais constam como valores em duplicata.

O fator temperatura de pirólise foi o único que contribuiu significativamente dentro dos parâmetros estudados para uma maior densidade de spins, pois seu valor em módulo é quase seis vezes maior que o erro padrão dos efeitos, sendo que para os demais efeitos, nenhum valor em módulo ficou maior que o erro padrão dos efeitos, considerando-se desta forma que os valores desses parâmetros não afetaram os valores de densidade de spins a ponto de ser considerado fora da esfera dos erros experimentais. A temperatura de pirólise de 350 °C favoreceu em quase seis vezes mais na quantidade de spins em comparação ao de 300 °C. Biocarvões com maiores densidades de spins possuem maior capacidade de resistência ao ataque de micro-organismos, quando aplicado ao solo, proporcionando que este biocarvão atue por um período mais longo no ambiente com suas características de gerenciador de solo e trabalhe positivamente no sequestro de carbono.

Tabela 18 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 a partir da Tabela 2 e 3 para a densidade de spins

<i>Efeitos Principais</i>	
1 Velocidade de aquecimento (V)	$2,63 \times 10^{15}$
2 Temperatura de pirólise (T)	$35,00 \times 10^{15}$
3 Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	$3,37 \times 10^{15}$
<i>Interações de dois fatores</i>	
12	$2,74 \times 10^{15}$
13	$-0,63 \times 10^{15}$
23	$3,93 \times 10^{15}$
<i>Interação de três fatores</i>	
123	$2,63 \times 10^{15}$
Variância média	$3,61 \times 10^{31}$
Erro padrão dos efeitos	$6,00 \times 10^{15}$

5.12.1.3 Relação H/C

Calculou-se o efeito dos parâmetros V, T e P nos resultados da relação H/C para os biocarvões de farelo de mamona seguindo o mesmo procedimento para o cálculo do rendimento de biocarvão, e o resultado final pode ser observado na Tabela 19. Esses dados experimentais constam como valores em duplicata.

Tabela 19 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 a partir da Tabela 2 e 3 para a relação H/C

<i>Efeitos Principais</i>	
1 Velocidade de aquecimento (V)	$1,55 \times 10^{-2}$
2 Temperatura de pirólise (T)	$-13,25 \times 10^{-2}$
3 Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	$1,08 \times 10^{-02}$
<i>Interações de dois fatores</i>	
12	$-0,97 \times 10^{-3}$
13	$0,41 \times 10^{-2}$
23	$2,65 \times 10^{-2}$
<i>Interação de três fatores</i>	
123	$3,02 \times 10^{-2}$
Variância média	$2,22 \times 10^{-3}$
Erro padrão dos efeitos	$4,71 \times 10^{-2}$

Avaliando-se os efeitos dos níveis da T, V e P estudados sobre os resultados da relação H/C, verifica-se que novamente o efeito da temperatura foi o único que influenciou significativamente esses resultados. A temperatura maior, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, contribuiu para o decréscimo do valor da relação H/C, quando ilustra o efeito 2 com sinal negativo e maior que o erro padrão dos efeitos, trazendo uma contribuição positiva

para o trabalho, uma vez que menores relações de H/C significam maiores teores de C em estruturas aromáticas.

5.12.1.4 Relação O/C

Calculou-se o efeito dos parâmetros V, T e P nos resultados da relação O/C para os biocarvões de farelo de mamona seguindo o mesmo procedimento para o cálculo do rendimento de biocarvão, e o resultado final pode ser observado na Tabela 20. Esses dados experimentais constam como valores em duplicata.

O valor da relação O/C não é significativamente afetada pelos níveis dos parâmetros T, V e P, quando se verifica na Tabela 7 que os valores dos seus efeitos em módulo não ultrapassam o valor do erro padrão dos efeitos. Desta forma os níveis estudados dos parâmetros assim como a condição da biomassa para a produção de biocarvão neste estudo, não sofreram influências que contribuíram para um maior ou menor valor da relação O/C.

Tabela 20 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 a partir da Tabela 2 e 3 para a relação O/C

<i>Efeitos Principais</i>	
1 Velocidade de aquecimento (V)	$0,42 \times 10^{-2}$
2 Temperatura de pirólise (T)	$0,90 \times 10^{-2}$
3 Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	$-1,38 \times 10^{-2}$
<i>Interações de dois fatores</i>	
12	$-0,45 \times 10^{-2}$
13	$-1,06 \times 10^{-2}$
23	$-2,30 \times 10^{-2}$
<i>Interação de três fatores</i>	
123	$-0,70 \times 10^{-2}$
Variância média	$5,40 \times 10^{-4}$
Erro padrão dos efeitos	$2,32 \times 10^{-2}$

5.12.1.5 Potência de saturação

Calculou-se o efeito dos parâmetros V, T e P nos resultados de potência de saturação para os biocarvões de farelo de mamona seguindo o mesmo procedimento para o cálculo do rendimento de biocarvão, e o resultado final pode ser observado na Tabela 21. Esses dados experimentais constam como valores em duplicata.

Tabela 21 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 a partir da Tabela 2 e 3 para a potência de saturação

<i>Efeitos Principais</i>	
1 Velocidade de aquecimento (V)	$0,59 \times 10^{-3}$
2 Temperatura de pirólise (T)	$17,66 \times 10^{-3}$
3 Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	$4,58 \times 10^{-3}$
<i>Interações de dois fatores</i>	
12	$-2,44 \times 10^{-3}$
13	$-1,44 \times 10^{-3}$
23	$3,26 \times 10^{-3}$
<i>Interação de três fatores</i>	
123	$-5,88 \times 10^{-3}$
Variância média	$5,31 \times 10^{-5}$
Erro padrão dos efeitos	$7,29 \times 10^{-3}$

Por meio da Tabela 21 observa-se que o efeito da temperatura de pirólise foi o único dado que novamente, em módulo, é maior que o erro padrão dos efeitos, essa grandeza é 2,42 vezes maior, ou seja, a temperatura de 350 °C proporcionou a preparação de biocarvões possuindo potência de saturação com uma grandeza 2,42 vezes maior. Maiores valores de potência de saturação têm efeitos positivos para o trabalho, uma vez em que se deseja produzir materiais bem estruturados e organizados, e essa estruturação dos átomos que o compõe pode ser avaliada por meio de uma maior potência de saturação.

5.12.2 Casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus – Planejamento fatorial 2^4

Todos os resultados de análises de biocarvão de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus que serão avaliados pelo cálculo dos efeitos não são resultantes de replicatas, ou seja, realizou-se as análises apenas uma única vez. Assim os erros experimentais a serem considerados para se avaliar se o efeito dos níveis dos parâmetros estudados é significativo ou não, podem se caracterizar por serem aleatórios e seguirem a distribuição normal. Dessa forma, pode-ser utilizada a análise por meio de gráficos normais como técnica alternativa para distinguir os valores que correspondem aos efeitos dos valores que são devidos aos erros experimentais (Barros Neto *et al.*, 2001).

Os ensaios das biomassas de CC, SE e PN se enquadram em um planejamento fatorial 2^4 (Tabela 22). Neste estudo adicionou-se o parâmetro granulometria em

comparação aos ensaios de farelo de mamona. E da mesma forma que para os biocarvões de farelo de mamona, aqui os sinais possuem uma sequência padrão de alternância de sinais, conforme pode se observar na Tabela 22.

Com os dados obtidos das análises e os sinais dos fatores (Tabela 22) e das suas interações, estruturaram-se tabelas, como ao do exemplo da Tabela 23 (exemplo ilustrado para a análise de rendimento da casca de coco), denominadas de tabelas de coeficientes de contraste. Observando-se os quatro efeitos principais:

Efeito 1 – Velocidade de aquecimento;

Efeito 2 – Temperatura de pirólise;

Efeito 3 – Patamar de permanência;

Efeito 4 – Granulometria.

Além de seis interações de dois fatores 12, 13, 14, 23, 24 e 34, quatro interações de três fatores 123, 124, 134 e 234 e, uma interação de quatro fatores 1234.

5.12.2.1 Rendimento de biocarvão

O cálculo dos efeitos sobre as medidas de rendimento e as interações desses efeitos foi realizado multiplicando-se cada sinal da linha de uma determinada coluna de coeficiente de contraste pelo seu valor de rendimento correspondente na linha (Tabela 24), somando-se ao final e dividindo por 8. Este valor 8 significa que dentro da coluna encontra-se 8 valores negativos e 8 valores positivos. Como exemplo tem-se para o cálculo do efeito 1:

$$\text{Efeito 1} = (+45,85-51,23+63,37-53,39+50,99-49,25+61,01-62,35+49,05-50,76+59,53-59,46+50,37-50,26+60,18-63,42)/8$$

Após o cálculo realizado para todas as colunas (efeitos e suas interações), os resultados sobre a análise de rendimento se encontram ilustrados na Tabela 25.

Tabela 22 – Dados do planejamento fatorial 2^4 para as biomassas casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus

Fatores	(-)	(+)
1. Velocidade de aquecimento (V)	5 °C·min ⁻¹	10 °C·min ⁻¹
2. Temperatura de pirólise (T)	300 °C	350 °C
3. Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	30 min	60 min
4. Granulometria (G)	0,5 mm	1,0 mm

Ensaio	VARIÁVEIS			
	V	T	P	G
	(°C min ⁻¹)	(°C)	(min)	(mm)
1	+	+	+	-
2	-	+	+	-
3	+	-	+	-
4	-	-	+	-
5	+	+	-	-
6	-	+	-	-
7	+	-	-	-
8	-	-	-	-
9	+	+	+	+
10	-	+	+	+
11	+	-	+	+
12	-	-	+	+
13	+	+	-	+
14	-	+	-	+
15	+	-	-	+
16	-	-	-	+

Tabela 23 - Tabela de coeficientes de contraste para a biomassa de casca de coco na avaliação do rendimento de biocarvão

Ensaio	V (°C/min)	T (°C)	P (min)	G	Efeito 12	Efeito 13	Efeito 14	Efeito 23	Efeito 24	Efeito 34	Efeito 123	Efeito 124	Efeito 134	Efeito 234	Efeito 1234	Rendimento (%)
	Efeito 1	Efeito 2	Efeito 3	Efeito 4												
1	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	45,85
2	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	51,23
3	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	63,37
4	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	56,39
5	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	50,99
6	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	49,25
7	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	61,01
8	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	62,35
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	49,05
10	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	50,76
11	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	59,53
12	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	59,46
13	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	50,37
14	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	50,26
15	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	60,18
16	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	63,42

Tabela 245 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 a partir das Tabelas 11 e 12 para o rendimento de biocarvão de casca de coco

<i>Efeitos Principais</i>	
1 Velocidade de aquecimento (V)	-0,35
2 Temperatura de pirólise (T)	-10,99
3 Patamar de permanência na temperatura de pirólise (P)	-1,52
4 Granulometria (G)	-0,32
<i>Interações de dois fatores</i>	
12	-0,99
13	0,34
14	-0,85
23	0,53
24	0,46
34	0,17
<i>Interação de três fatores</i>	
123	-2,57
124	1,36
134	0,04
234	0,42
<i>Interação de quatro fatores</i>	
1234	1,29

O principal uso dos gráficos de probabilidade nos experimentos fatoriais não replicados é avaliar a significância dos efeitos. Para construção destes gráficos seguiu-se o seguinte procedimento, cujos resultados são apresentados na Tabela 25:

1. O valor de todos os efeitos e suas interações são calculados e colocados em ordem crescente, primeira coluna da Tabela 25.
2. Calcula-se a região de probabilidade cumulativa: divide-se 100 pelo número total de efeitos. Realizando-se para o estudo em questão, a divisão de 100 por 15 (Tabela 4) é 6,67. E organizam-se as faixas que vão de 0 a 100 com intervalos de 6,67.
3. Extrai-se o ponto central de cada região de probabilidade cumulativa.
4. O valor do centro da faixa é dividido por 100.
5. Os valores encontrados são remetidos para a tabela de área da cauda da distribuição normal padronizada (Barros Neto *et al.*, 2001, página 392), onde são extraídos os valores de z.
6. Monta-se o gráfico dos valores de z correspondentes da distribuição normal padronizada (y) versus os valores dos efeitos(x).

Todos os passos podem ser acompanhados com o exemplo da Tabela 25.

Tabela 25 – Valores para se chegar à distribuição normal padronizada e montagem da curva de Gauss

Efeito (x)	Região de probabilidade cumulativa (%)	Ponto central	Centro da Faixa/100	z (y)
-10,99	0 – 6,67	3,34	0,0334	-1,83
-2,57	6,67 – 13,34	10,01	0,1001	-1,28
-1,52	13,34 – 20,01	16,68	0,1668	-0,97
-0,99	20,01 – 26,68	23,35	0,2335	-0,73
-0,85	26,68 – 33,35	30,02	0,3002	-0,53
-0,35	33,35 – 40,02	36,69	0,3669	-0,34
-0,32	40,02 – 46,69	43,36	0,4336	-0,17
0,04	46,69 – 53,36	50,03	0,5003	0
0,17	53,36 – 60,03	56,70	0,5670	0,17
0,34	60,03 – 66,70	63,37	0,6337	0,34
0,42	66,70 – 73,37	70,04	0,7004	0,53
0,46	73,37 – 80,04	76,71	0,7671	0,73
0,53	80,04 – 86,71	83,38	0,8338	0,97
1,29	86,71 – 93,38	90,05	0,9005	1,28
1,36	93,38 – 100,05	96,72	0,9672	1,83

Os gráficos finais que permitem avaliar a significância dos efeitos sobre os resultados de rendimento dos biocarvões de CC, SE e PN se encontram ilustrados na Figura 40.

Para um efeito ser considerado significativo e não erro experimental, os valores dos efeitos não podem estar contidos em torno do valor zero do eixo das abscissas, pois ao redor de zero, seguindo uma tendência de reta, considera-se os pontos vindos de uma população normal de média zero. Assim, os efeitos serão realmente significativos e tanto mais significativos quanto mais afastados estiverem da região central, seja para a direita, seja para a esquerda.

Observando-se a Figura 40 considera-se para três biomassas (CC, SE e PN) que o parâmetro temperatura foi o efeito mais significativo. A temperatura ao passar de 300 °C para 350 °C atua negativamente no processo de rendimento de biocarvão, gerando menores quantidades de produto sólido. E somente para a biomassa de serragem de eucalipto a granulometria foi também um dos efeitos mais significativos para obtenção de rendimentos maiores. A granulometria de até 0,5 mm do material orgânico passando para até 1 mm contribui positivamente na obtenção de maiores rendimento de biocarvão de serragem de eucalipto. Os demais efeitos se encontraram próximos ao zero do eixo das abscissas, não seguindo uma tendência clara de reta como é apresentado na Figura 41. Porém, num planejamento experimental 2^4 os efeitos de interação de 4 e de 3 fatores são menos importantes e provavelmente o efeito 123 também não é significativo.

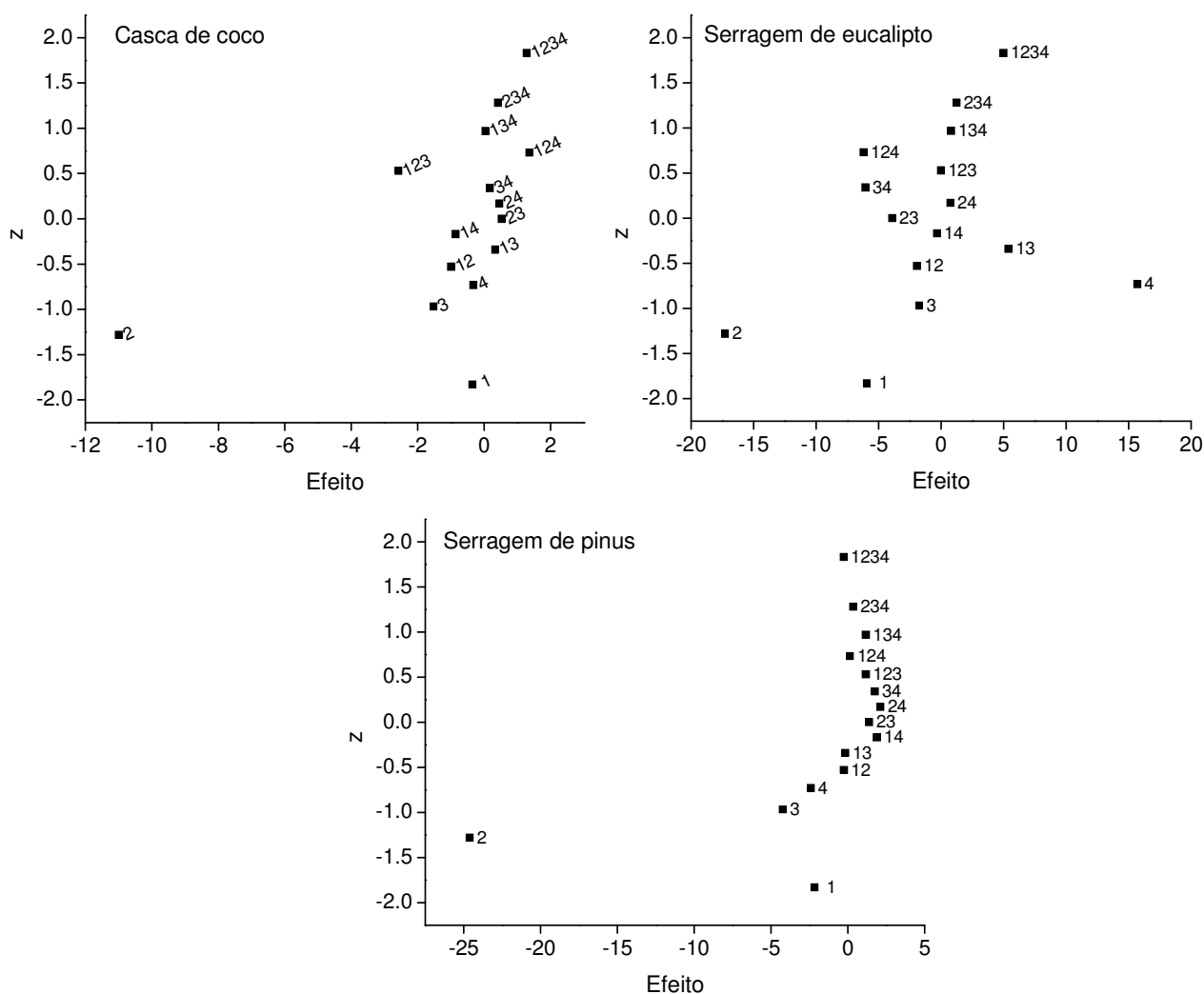


Figura 40 – Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação do rendimento de biocarvão.

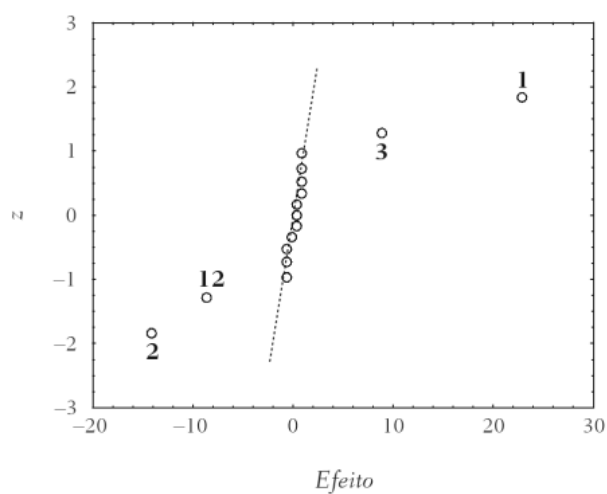


Figura 41 – Gráfico para avaliação dos efeitos, exemplificado por Barros Neto *et al.* (2001).

Para a avaliação das demais medidas, se foram afetadas pelos níveis dos parâmetros estudados, seguiu-se com a mesma forma de cálculo e montagem de gráfico como está exemplificado neste tópico.

5.12.2.2 Densidade de spins

A Figura 42 ilustra os gráficos obtidos correlacionando os valores dos efeitos com as medidas de densidade de spins para os biocarvões que se seguem.

O efeito mais significativo para a obtenção de maiores densidade de spins dos biocarvões de CC, SE e PN é novamente o fator temperatura. A passagem de 300 °C para 350 °C proporcionou maiores valores para o parâmetro densidade de spins. A medida de densidade de spins, conforme está discutido no tópico de resultados e discussão da espectroscopia eletrônica paramagnética, pode ser correlacionado com o grau de humificação da matéria orgânica, apresentando maiores densidade de spins o material se classifica como mais recalcitrante frente aquele com menor quantidade de densidade de spins. Essa maior recalcitrância pode ser correlacionada com os dados de NMR de ^{13}C . Os dados dessa técnica para as biomassas de CC, SE e PN apontaram que os biocarvões exibiram a formação de estruturas aromáticas significativas com o processo de pirólise. Assim uma maior densidade de spins associada ao poder de ressonância das estruturas aromáticas formadas, proporciona ao material carbonizado uma recalcitrância que pode ser propagada por período mais longo no solo.

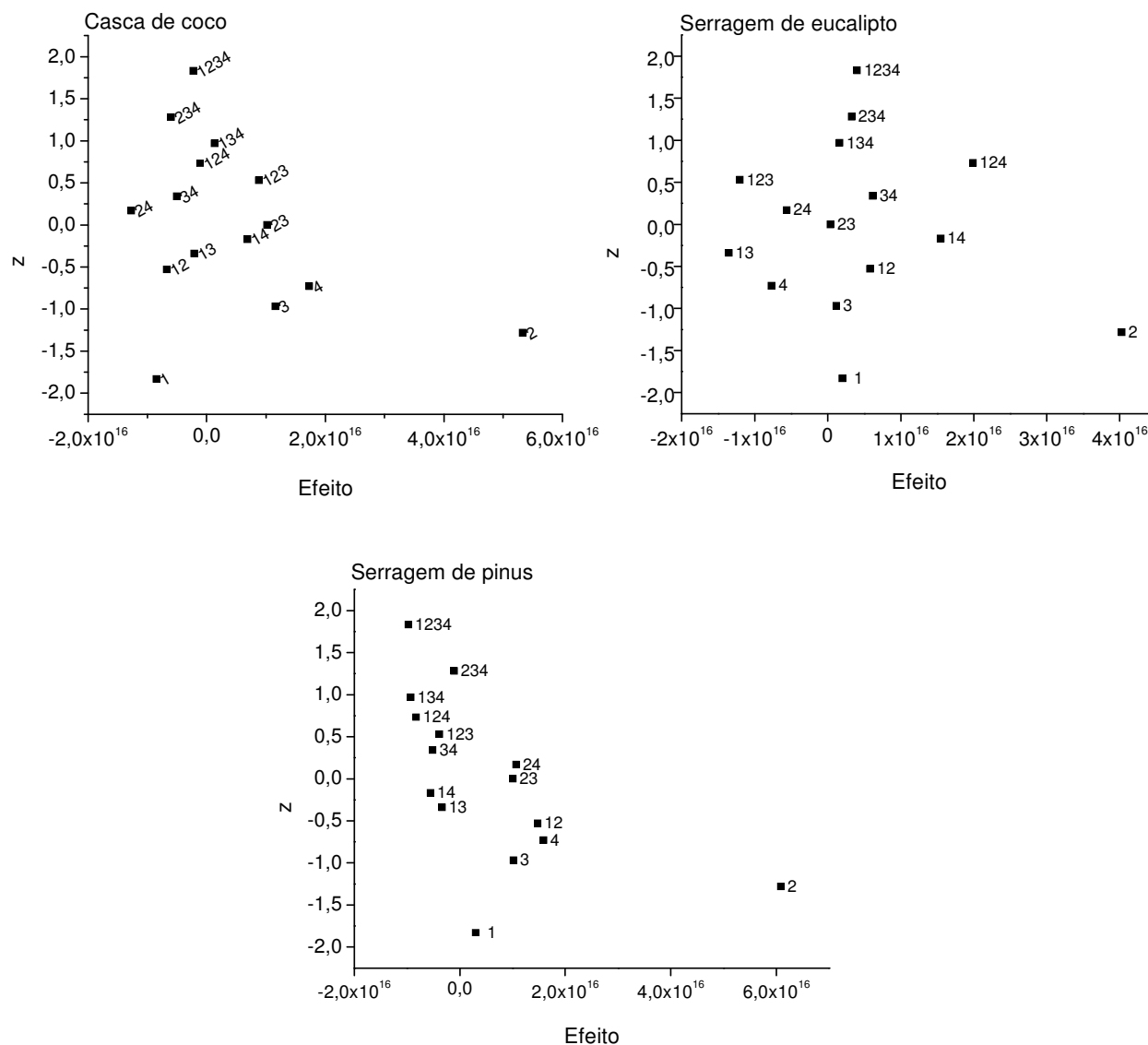


Figura 42 – Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da densidade de spins.

5.12.2.3 Relação H/C

A Figura 43 ilustra os gráficos obtidos correlacionando os valores dos efeitos com as medidas da relação H/C para os biocarvões que se seguem.

Observando-se a Figura 43, nota-se que os valores da relação H/C foram significativamente afetados velocidade de aquecimento no caso da biomassa de casca de coco e pela temperatura no caso da biomassa de serragem de eucalipto e de serragem de pinus. Seriam interessantes novas análises para a confirmação da velocidade de aquecimento interferindo significativamente na obtenção de maiores relações de H/C para a biomassa de

casca de coco, uma vez que a tendência verificada para as demais biomassas é o efeito significativo da temperatura de pirólise. Menores relações de H/C indicam um maior processo de degradação do material e ocasiona maior estabilidade dessa estrutura. A estabilidade resultante pode ser proporcionada pela formação de estruturas aromáticas condensadas em detrimento de cadeias abertas com ligações simples e/ou duplas aleatórias.

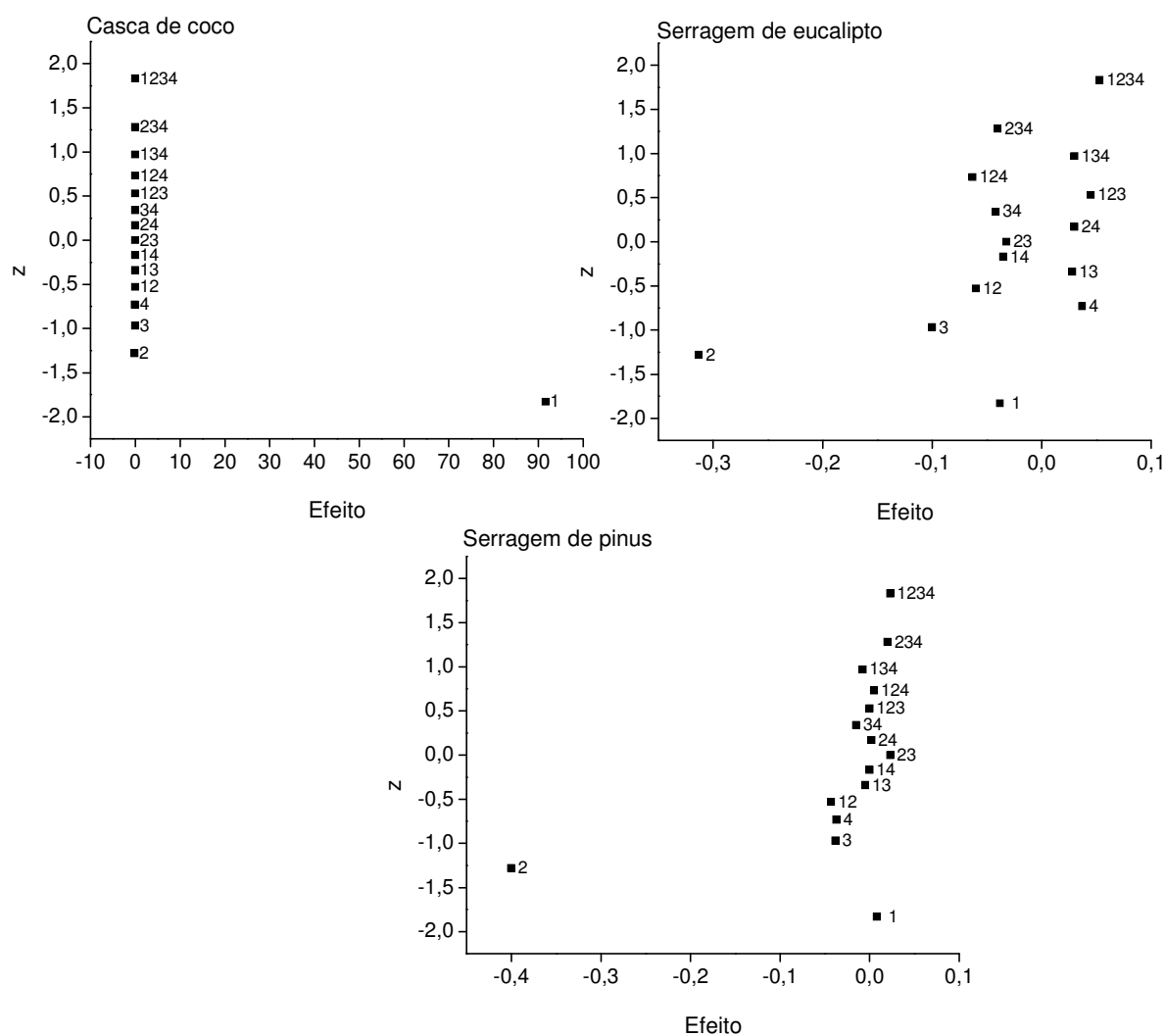


Figura 43 – Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da relação H/C.

5.12.2.4 Relação O/C

A Figura 44 ilustra os gráficos obtidos correlacionando os valores dos efeitos com as medidas da relação O/C para os biocarvões que se seguem.

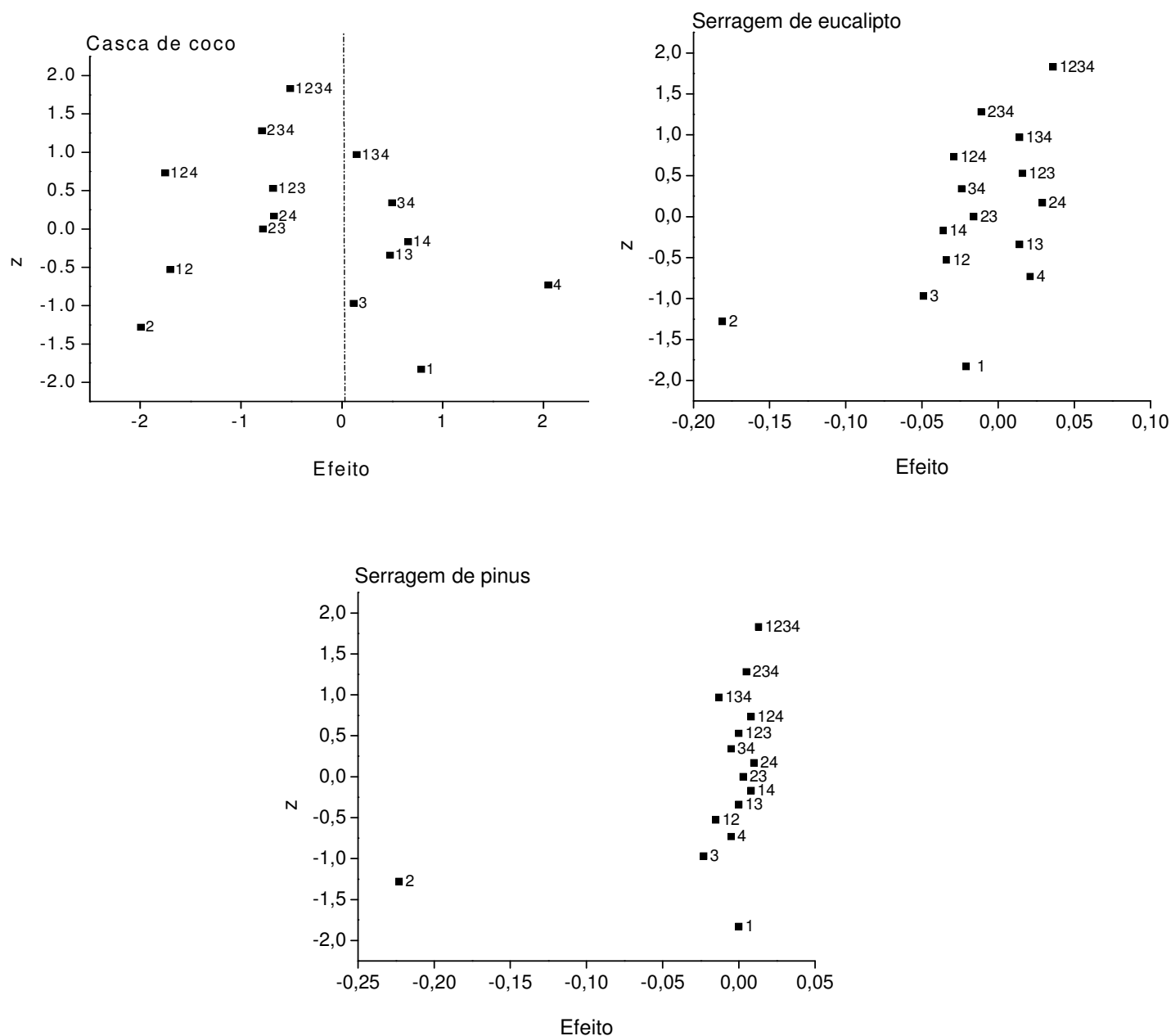


Figura 44 - Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da relação O/C.

Verifica-se que no gráfico dos biocarvões de casca de coco da Figura 44 os valores dos efeitos estão muito espaçados entre si. Afirmar que o efeito 4 (granulometria) é um dos efeitos mais significativos para este caso é pouco provável, frente aos dados expostos no gráfico.

Entretanto, para os biocarvões de serragem de eucalipto e serragem de pinus, o efeito mais significativo é o efeito 2 (temperatura), seus valores negativos afirmam que o aumento

de temperatura de 300 °C para 350 °C proporciona menores valores na relação O/C. Menores valores da relação O/C apontam para materiais mais carbonizados, possuindo uma menor quantidade de grupos oxigenados e, conseqüentemente, compostos químicos menos reativos.

5.12.2.5 Potência de saturação

A Figura 45 ilustra os gráficos obtidos correlacionando os valores dos efeitos com as medidas de potência de saturação para os biocarvões que se seguem.

O gráfico dos biocarvões de casca de coco da Figura 45 não pode ser interpretado com muita concisão pela dispersão dos efeitos e suas interações. Entretanto, os gráficos de biocarvões de serragem de eucalipto e de serragem de pinus, indicam uma clara interferência positiva da permanência na pirólise (efeito 3) e interação da permanência da pirólise com a temperatura (efeito 23) para os biocarvões de serragem de eucalipto e, uma interferência positiva da velocidade de aquecimento (efeito 1) e temperatura para os biocarvões de serragem de pinus.

A passagem de 30 para 60 min de permanência de pirólise possibilitou preparar biocarvões de eucalipto com maiores valores de potência de saturação. E quando se associa a essa permanência de 60 min uma temperatura de 350 °C ocorrerá um maior ganho na potência de saturação.

Para os biocarvões de serragem de pinus variando-se a velocidade de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ para 10 °C·min⁻¹ possibilitou maiores valores na potência de saturação. A influência para essa medida será ainda mais contributiva quando a temperatura de pirólise passar de 300 °C para 350 °C com quaisquer outros níveis dos parâmetros estudados aqui.

Maiores valores na potência de saturação referem a uma melhor estruturação das ligações no material analisado, podendo apontar para estruturas aromáticas condensadas em maior extensão nos biocarvões. Uma discussão mais detalhada sobre o valor de potência de saturação encontra-se na parte de resultados e discussão deste trabalho no tópico de espectroscopia eletrônica paramagnética (Seção 5.5 – página 54).

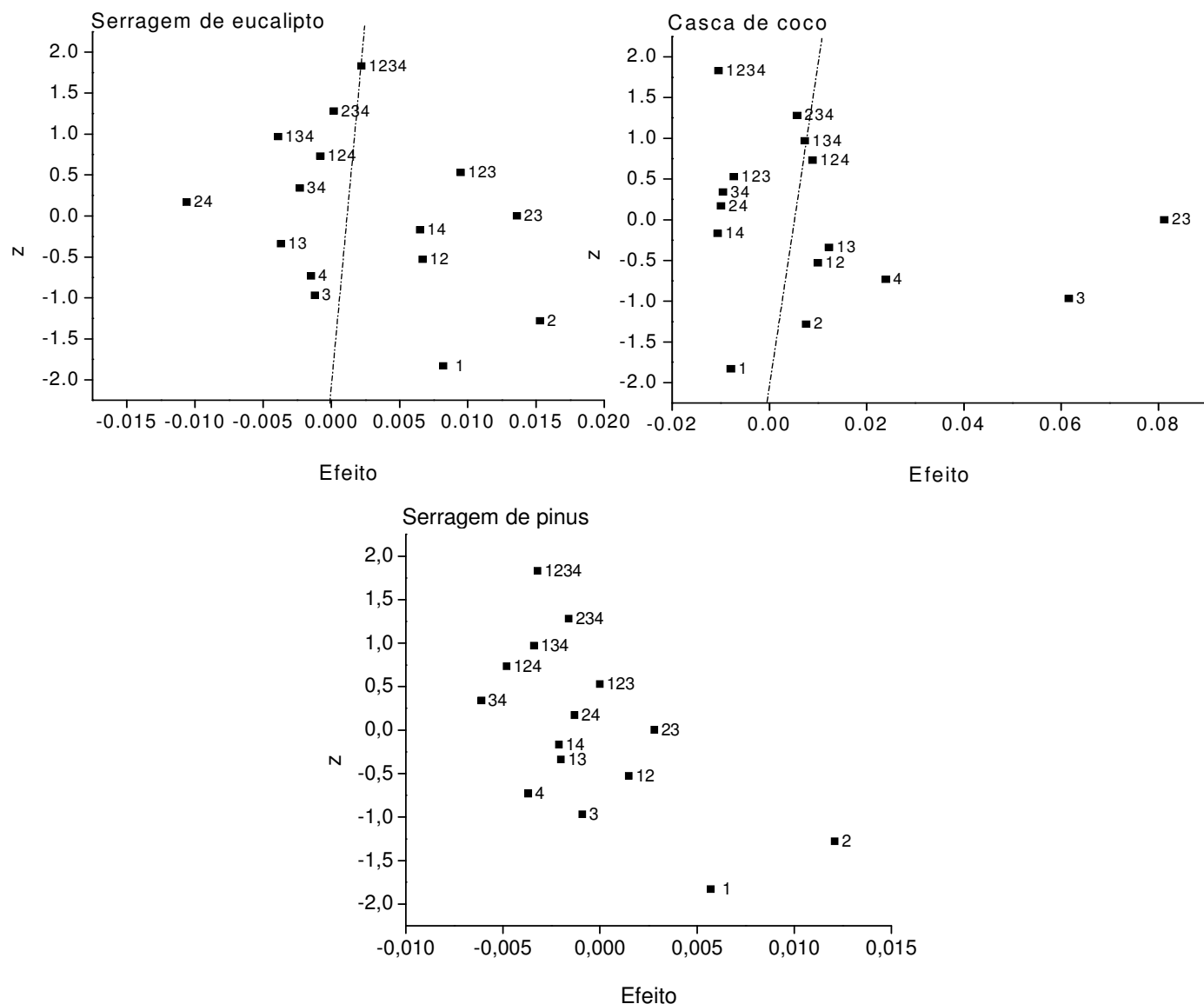


Figura 45 - Gráfico normal dos efeitos para os biocarvões de CC, SE e PN para avaliação da potência de saturação.

A análise dos efeitos nos biocarvões de CC, SE e PN possibilitaram determinar quais seriam as variáveis, assim como os níveis avaliados, que contribuem positivamente ou negativamente para uma maior resposta da medida quando esta é realizada em uma única leitura. De maneira geral o fator temperatura foi o que mais preponderou na maioria dos casos, entretanto seria condizente que replicatas fossem realizadas para poder ter com uma maior certeza os valores obtidos ou até mesmo variar em um grau maior os níveis dos parâmetros, de forma a obter diferenças mais sensíveis nos resultados.

O método utilizado para avaliação dos efeitos neste trabalho foi um ferramenta muito útil para avaliar dentre os resultados que a granulometria utilizada no estudo não foi de substancial diferença, com exceção para o rendimento dos biocarvões de eucalipto a

granulometria de até 1 mm na obtenção de variações significativas nas medidas de rendimento, densidade de spins, relação H/C e O/C e potência de saturação.

5.13 ANÁLISE HETEROESPACIAL

A análise heteroespacial permitirá que o grande volume de resultados de análises espectroscópicas gerados com as amostras de biocarvão neste trabalho (DRIFT, EPR e NMR) sejam otimizados. Possibilita ainda que um próximo estudo, pesquisadores que não possuem as técnicas espectroscópicas de EPR ou NMR, por exemplo, possam então utilizar a análise de infravermelho como técnica para chegar aos resultados que esperariam com as análises de EPR e NMR.

O 2DShige® (versão 1.0.0.0) é um software utilizado para realizar essas correlações. Por meio dele pode-se observar se os resultados de técnicas diferentes se relacionam entre si. Os dados fornecidos pelo 2DShige® foram trabalhados no software comercial OriginPro® 8.0 para a geração de gráficos mais didáticos.

5.13.1 Correlação - Farelo de mamona

Utilizando-se os dados provenientes das técnicas de EPR, IV e NMR de ^{13}C dos biocarvões de farelo de mamona realizou-se uma análise heteroespacial, para a correlação dos dados de duas técnicas por vez. Essa análise foi realizada no software Shige. As correlações estudadas foram:

- EPR versus IR
- EPR versus NMR
- IV versus NMR

A única correlação significativa existente foi para os dados de IV versus NMR, conforme se pode verificar na Figura 46. O espectro acima do quadro de correlação corresponde aos resultados de infravermelho e o espectro do lado direito do quadro de correlação ao do NMR de ^{13}C . A legenda ilustrada as cores com base no grau de correlação, sendo as correlações positivas para as regiões de cores quentes (vermelho, laranja e amarelo) e correlações negativas para as regiões de cores frias (azul escuro e claro), apresentando ainda correlações nulas e neste caso a cor é verde. O estudo priorizou as cores mais fortes de cada região para a interpretação dos resultados.

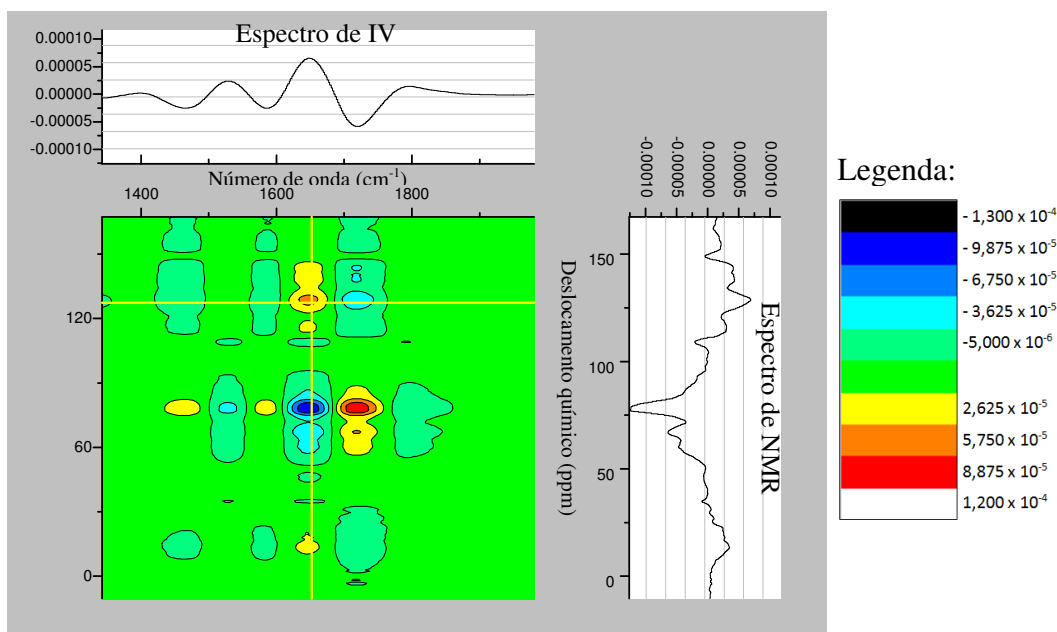


Figura 46 – Resultado da correlação FTIR versus NMR para os biocarvões de farelo de mamona mais a biomassa *in natura*.

Tabela 26 – Resumo da correlação das técnicas de infravermelho e NMR de ^{13}C para os biocarvões de farelo de mamona e sua biomassa *in natura*

Infravermelho (cm^{-1})	Tipo de correlação	NMR de ^{13}C (ppm)
1533 C=C anéis piridínicos	-	75,74 o-alquila
1652 C=O (amidas)	-	75,74 o-alquila
1652 C=O (amidas)	+	127,30 Aromáticos
1727 C=O	-	127,30 Aromáticos
1727 C=O	+	75,74 o-alquila

Para se determinar os valores das medidas que se correlacionam movem-se os eixos em amarelo dentro do quadro de correlação até as regiões de forte correlação e o ponto determinado entre o cruzamento dos eixos é anotado.

A Figura 46 ilustra as regiões de correlação, os possíveis grupos responsáveis pelo sinal na região e se foi uma correlação positiva ou negativa. Observa-se pelos resultados da correlação que a formação de ligações o-alquila (75,74 ppm) são suprimidas pelas ligações entre C=C e C=O de amidas (1533 cm^{-1} e 1652 cm^{-1}), ou seja, ligações simples do carbono com o oxigênio dão preferência a ligações duplas formando grupos carbonila de amidas ou mesmo com o aumento da temperatura perde-se oxigênio e ocorrência a formação de ligações

C=C. Verifica-se ainda que a carbonila de amidas (1652 cm^{-1}) se relacionam com sistemas aromáticos positivamente ($127,30\text{ cm}^{-1}$), entretanto as carbonilas (1727 cm^{-1}) de uma forma geral, de grupamentos de ácidos, cetonas, aldeídos, por exemplo, se relacionam positivamente com o-alquilas ($75,74\text{ ppm}$) e negativamente com sistemas aromáticos ($127,30\text{ ppm}$).

A relação das amidas com o sistema aromático contribui para que sustente uma maior estabilidade dos átomos de nitrogênio, conservando-se a quantidade de nitrogênio no biocarvão com maior resistência do que se estivesse em sistemas alifáticos, seja com ou sem conjugação de duplas ligações.

5.13.2 Correlação – Casca de coco, serragem de eucalipto e pinus

Utilizando-se o software Shige realizou-se também a correlação das técnicas já mencionadas para todos os biocarvões de casca de coco, serragem de eucalipto e de pinus com granulometria similar (granulometria de $0,5\text{ mm}$) e seus materiais precursores. A Figura 47 ilustra a correlação obtida para todas essas biomassas na correlação da técnica de infravermelho e NMR de ^{13}C e a Tabela 27 os resultados numéricos.

Os dados da Tabela 27 abordam que os grupos carboxila (177 ppm) se relacionam negativamente com os grupos C-O-C (1056 cm^{-1}) e positivamente com os grupos C=O (1708 cm^{-1}), o que faz sentido, uma vez que para a formação das ligações C-O-C o sinal da ligação C=O é suprimida. Essa carboxila (177 ppm) ainda está associada aos sistemas aromáticos (955 cm^{-1} , 1580 cm^{-1}) e com grupos OH (1200 cm^{-1}), caracterizando grupamentos de ácidos carboxílicos ligados à estruturas aromáticas, contudo não se relaciona no grupamento das amidas (1650 cm^{-1}). Desta forma, ao contrário do que ocorre nos biocarvões de farelo de mamona, pode-se observar que os átomos de nitrogênio nestes materiais não possuem a estabilidade conferida ao associar-se com anéis aromáticos.

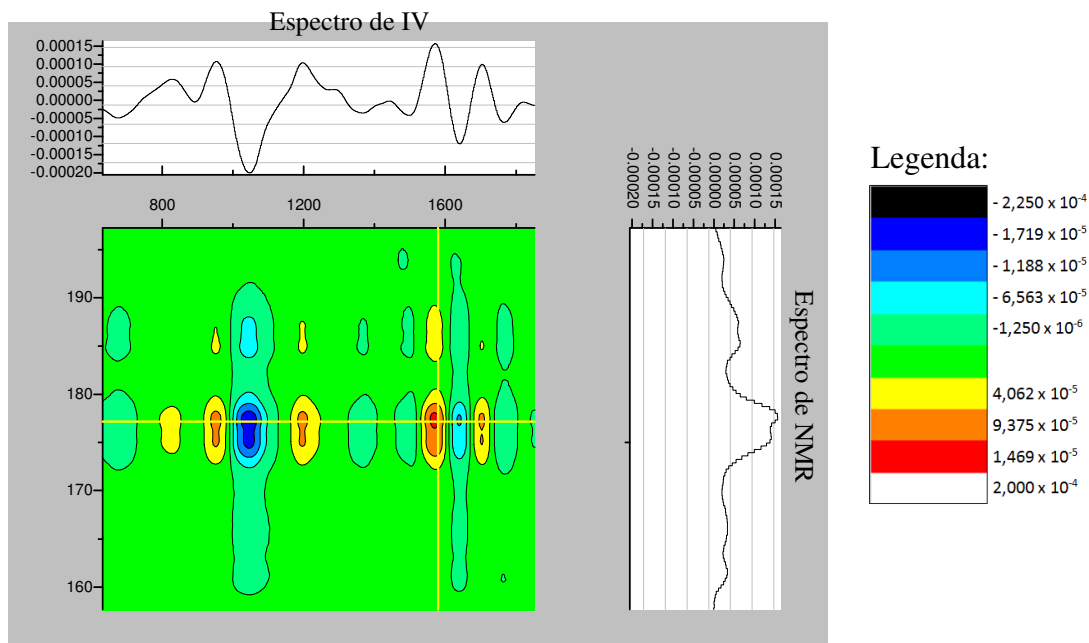


Figura 47 – Correlação das técnicas de infravermelho e NMR de ^{13}C para os biocarvões de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus e suas biomassas *in natura* na granulometria de 0,5 mm.

Tabela 27 – Resumo da correlação das técnicas de infravermelho e NMR de ^{13}C para os biocarvões de casca de coco, serragem de eucalipto e serragem de pinus e suas biomassas *in natura* na granulometria de 0,5 mm

NMR de ^{13}C (ppm)	Tipo de correlação	Infravermelho (cm^{-1})
177	+	955
Grupos carboxila/amida		Grupos aromáticos
177	-	1056
Grupos carboxila/amida		C-O-C
177	+	1200
Grupos carboxila/amida		O-H
177	+	1580
Grupos carboxila/amida		Grupos C=O em aromáticos
177	-	1650
Grupos carboxila/amida		C=O de amidas
177	+	1708
Grupos carboxila/amida		C=O

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As características químicas do BC que se procurou obter com o presente estudo, independente da matéria-prima, era que, apresentasse estrutura interna semelhante ao grafite TESE para sequestrar carbono e periferia contendo o máximo possível de grupos funcionais diversificados, que mimetizem os desempenhos da matéria orgânica natural no solo, entre elas, complexar com íons metálicos nutrientes e tóxicos, adsorver água, etc. Os grupos funcionais que podem apresentar essa capacidade de ligação e que se procurou conservar ou até mesmo produzir nas amostras, foram os ácidos carboxílicos, grupos nitrogenados e fenólicos.

A estrutura aromática desejada, similar à estrutura cristalina do grafite, não foi possível pelos parâmetros de pirólise empregados. Para se ter a formação de folhas de grafenos organizadas nas três dimensões condições mais drásticas devem ser empregadas. Entretanto, obtivemos pelas análises de NMR de ^{13}C e Raman, além das análises de EPR, uma confirmação das estruturas aromáticas formadas e seu grau de ordenamento dentro da estrutura. Os espectros de NMR de ^{13}C confirmaram a real importância do processo de pirólise na formação de estruturas aromáticas, principalmente para as biomassas de CC, SE e PN, quando a existência dessas estruturas era ínfima. Apesar das análises de Raman classificar os biocarvões como possuindo carbono em estrutura amorfa, não descartou a formação de estruturas aromáticas condensadas em determinadas regiões do material, uma vez que a análise de microscopia (TEM) para o FM7 apontou regiões possuindo estruturas organizadas de curto alcance.

Os biocarvões de farelo de mamona apresentaram-se no final do trabalho como a matéria-prima mais promissora do estudo para a produção de biocarvões, uma vez que resguarda porcentagens significativas de grupos funcionais oxigenados (16%) e nitrogenados (4%) ao mesmo tempo em que estão relacionados com estruturas aromáticas condensadas que conferem maior estabilidade a esses grupamentos. Com destaque foi para os ensaios 4 ($V = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 60\text{ min}$) e 7 ($V = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ min}$), que proporcionaram obter tanto biocarvões estruturados internamente em determinadas regiões quanto grupos funcionais reativos em sua estrutura mais pronunciados.

Independente da granulometria de até 0,5 mm ou de até 1,0 mm os biocarvões de CC, SE e PN, demonstraram-se em um estudo condensado, que a obtenção de um biocarvão complexante não foi produzido com sucesso nas maiores temperaturas ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) para a

serragem de eucalipto e serragem de pinus. Assim, desejando-se a obtenção de biocarvões diretamente por meio da pirólise com grupos funcionais disponíveis para complexação, a temperatura de pirólise deve ser menor que 350 °C para as biomassas de SE e PN.

A formação de estruturas aromáticas condensadas foi observada em todos os biocarvões de CC, SE e PN. Contudo, levando-se em consideração a presença dos grupos funcionais nos materiais carbonizados, aqueles estudados na temperatura de 300 °C, os ensaios 3 e 4, são mais adequados nos propósitos para atender essa finalidade e ao mesmo tempo a meta de estruturas aromáticas condensadas.

O planejamento fatorial utilizado em todo o processo experimental, por meio do cálculo dos efeitos, foi avaliado para saber se os níveis estudados foram significativos na obtenção das características dos biocarvões. De forma geral o fator temperatura foi aquele que mais teve influência nas medidas realizadas, assim, para produzir biocarvões com características diferenciadas em maior grau, os parâmetros velocidade de aquecimento, permanência na temperatura de pirólise e tamanho granulométrico (para os casos de CC, SE e PN) devem ser redimensionados.

O rendimento de biocarvão produzido foi um fator também controlado no estudo. Assim, os biocarvões que se apresentaram dentre as matérias primas, no contexto do planejamento fatorial utilizado, aquela com maior rendimento foi o de farelo de mamona, tendo que a quantidade de cinzas o fator que pode ter preponderado na diferença entre essa biomassa e as demais em estudo. Para as outras biomassas estudadas, a ordem decrescente de estabilidade é $PN > SE > CC$, não tendo respaldo mais na quantidade de cinzas e sim nas condições da pirólise ou outras não avaliadas, como a porcentagem de lignina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments**. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New York. (2001).

ALEMANY, L. B.; GRANT, D. M.; PUGMIRE, R. J.; ALGER, T. D.; ZILM, K. W. **Cross polarization and magic angle spinning NMR spectra of model organic compounds. 2. Molecules of low or remote protonation**. Journal of the American Chemical Society, Washington. 105, p. 2142-2147. (1983).

AHMAD, M.; LEE, S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J.; YANG, J.; OK, Y. **Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water**. Bioresour. Technol. 118, p. 536–544. (2012).

AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. **Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review**. Chemosphere, 99, p. 19–33. (2014).

ANGIN, D.; KÖSE, T. E.; SELENGİL, U. **Production and characterization of active carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff**. Applied Surface Science. 280, p. 705-710. (2013).

ANTUNES, V. **Estudo por ressonância paramagnética eletrônica da fotodegradação de petróleo brasileiro sob luz solar**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina – UEL – Programa de Pós-Graduação em Física. (2001).

ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. **Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review**. Plant and Soil, v. 337, n. 1-2, p. 1–18. (2010).

BARIN, G. B. **Preparação e caracterização de nanoestruturas de carbono por método hidrotérmico a partir de biomassa**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. (2011).

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora da Unicamp, Campinas-SP. (2001).

BAYER, C.; MARTIN-NETO L.; SAAB, S. C; MIELNICZUK, J. **Interferência da Fração mineral na estimativa do grau de humificação da matéria orgânica em agregados**

organominerais por ressonância paramagnética eletrônica. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 24, p. 11-17. (2000).

BAYER, C.; MARTIN-NETO L.; SAAB, S. C. **Diminuição da humificação da matéria orgânica de um Cambissolo húmico em plantio direto.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. 27, p. 537-544. (2003).

BEATON, J.D.; PETERSON, H.B.; BAUER, N. **Some aspects of phosphate adsorption to charcoal.** Soil Science Society of America Proceedings 24, p. 340 e 346. (1960).

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVOTNY, E. H.; REIS, E. L.; KER, J. C. **Properties of Black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil.** Geoderma. 127, p. 104-113. (2005).

BERGMAN, P.; KIEL, J. **Torrefaction for biomass upgrading.** Energy Research Centre of the Netherlands. Publication n. ECN-RX-05-180, 17-21. (2005).

BOLAN, N.S.; CHOPPALA, G.; KUNHIKRISHNAN, A.; PARK, J.H.; NAIDU, R. **Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation.** Rev. Environ. Contaminat. Toxicol. 225, p. 1–56. (2013).

BREWER, C. E.; UNGER, R.; SCHMIDT-ROHR, K.; BROWN, R. C. **Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties.** BioEnergy Research, v. 4, n. 4, p. 312–323. (2011).

BRIDGWATER, A. V. **An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals.** In: A. V. Bridgwater (ed) *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, CLP Scientific Publishing Services Ltd, Newbury, UK (1999).

BRUCAT, P.J. **Crystals and the Spatially Periodic Structure of Solids.** University of Florida. Disponível em: http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045_s99/lectures/lec_h.html. Acesso em 17.10.2013.

BRUUN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H.; HAUGGAARD-NIELSEN, H. **Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics.** Soil Biology & Biochemistry. 46, p. 73-79. (2012).

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. P. 36-38. (2002).

CANTRELL, K.B.; HUNT, P.G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J.M.; RO, K.S. **Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar.** Bioresour. Technol. 107, p. 419–428. (2012).

CAO, X.; MA, L.; GAO, B.; HARRIS, W. **Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine.** Environ. Sci. Technol. 43 (9), p. 3285–3291. (2009).

CAO, X.; HARRIS, W. **Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation.** Bioresour. Technol. 101, 5222–5228. (2010).

CAO, X.; MA, L.; LIANG, Y.; GAO, B.; HARRIS, W. **Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar.** Environ. Sci. Technol. 45, p. 4884–4889. (2011).

CARDOSO, A. L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para produção de bio-óleo e carvão.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. (2004).

CARVALHO, L.C. **Estrutura Básica de um Sistema de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.** Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro: XPS_ system.png](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:XPS_system.png)>. Acesso em: 16.10.2013.

CARRIER, M.; HARDIE, A. G.; URAS, U.; GORGENS, J.; KNOETZE, J. H. **Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 96, p. 24-32. (2012).

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons.** Physical Review. 72 (8), p. 085401-1 a 085401-14. (2005).

Centro Universitário Padre Anchieta. Disponível em - <http://aquitemquimica.com.br/AQI/Aula_2_AQI-2012.pdf>. Data de acesso: 11.09.2013.

CHAN, K. Y.; XU, Z. **Biochar: Nutrient properties and their enhancement.** Capítulo 5. In: LEHMANN J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management science and technology. London, Earthscan, p. 67-84. (2009).

CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. **Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures.** Environ. Sci. Technol. 42 (14), p. 5137–5143. (2008).

CHEN, X.; XIA, X.; WANG, X.; QIAO, J.; CHEN, H. **A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes.** *Chemosphere* 83 (10), p. 1313–1319. (2011).

CHEN, Z.; CHEN, B.; CHIOU, C. **Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures.** *Environ. Sci. Technol.* 46, 11104–11111. (2012).

CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; THIES, J. E.; BURTON, S.D.; ENGELHARD, M. H. **Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes,** *Organic Geochemistry*, v. 37, p. 1477–1488. (2006).

CHENG, C.H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M. **Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, p. 1598 e 1610. (2008).

CHIA, C.H.; GONGB, B.; JOSEPHA, S.D.; MARJOB, C.E.; MUNROEA, P.; RICHB, A.M. **Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX.** *Vibrational Spectroscopy*. 62, 248– 257. (2012).

CHIRENJE, T.; MA, L.Q. **Impact of high-volume wood-fired boiler ash amendment on soil properties and nutrients.** *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33 (1 e 2), p. 1-17. (2002).

CHOPPALA, G.K.; BOLAN, N.S.; MALLAVARAPU, M.; CHEN, Z.; NAIDU, R. **The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils.** *J. Environ. Qual.* 41, 1–10. (2012).

COELHO, T. C. **“ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE COBRE (II) EM MICROESFERAS DE QUITOSANA RETICULADAS COM EPICLORIDRINA E IMPREGNADAS COM HEPARINA”.** Dissertação. UFSC. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. (2006).

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia.** Editora UNICAMP, Campinas – SP. 333-344. (2008).

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. S. **Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta).** *Acta Amazonica*. 37 (1), 91-98. (2007).

DELUCA, T.H.; MACKENZIE, M.D.; GUNDALE, M.J. **Biochar effects on soil nutrient transformation**. Capítulo 14. In: LEHMANN J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management science and technology. London, Earthscan, p. 251–280. (2009).

DEMEYER, A.; VOUNDI NKANA, J.C.; VERLOO, M.G. **Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview**. Bioresource Technology 77, p. 287-295. (2001).

DEMIRBAS, A. **Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals**. Energy Conversion and Management, 42, 1357-1378. (2001).

DIAS, D. B.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W.; GUERREIRO, M. C.; BELIZÁRIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. Revista Brasileira de Ciência do solo. 33 (4), 885-894. (2009).

DONG, X.; MA, L.Q.; LI, Y. **Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing**. J. Hazard. Mater. 190, p. 909–915. (2011).

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. **Physical properties of biochar**. Capítulo 2. In: LEHMANN J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management science and technology. London, Earthscan, p. 13-32. (2009).

DRAGO, R.S. Physical methods for chemists. 2. ed. Orlando : Saunders. (1992).

ENCINAR, J. M.; BELTRÁN, F. J.; BERNALTE, A.; RAMIRO, A.; GONZÁLEZ, J. F. **Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature**. Biomass and Bioenergy. 11(5), 397-409. (1996)

FELFLI, F. **Torrefação de biomassa, viabilidade técnica e potencial de mercado**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Tese de doutorado. (2003).

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. Physical Review. B, 61, p. 14095. (2000).

FERRARO, J.R.; NAKAMOTO, K.; BROWN C.W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2nd ed., USA: Elsevier Science. P. 1-207. (2003).

FERREIRA, E. H. M. **Uso da espectroscopia Raman na metrologia de materiais.** 6º Congresso Brasileiro de Metrologia. (2011).

FERRO, D. T.; TORRES, A.; BEATON SOLER, P.; e ZANZI, R. **“Biomass torrefaction”**, in W.P.M. Van Swaaij, T. Fjällström, P. Helm and A. Grassi (eds) 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14 May 2004, Palazzo dei Congressi, Rome, Italy, ETA-Florence and WIP-Munich, 859-862 (2004).

FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; BONORA, S.; ROLDÁN, M.L.; CERTINI, G. **Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies.** Journal of Molecular Structure. 994, 155–162. (2011).

GASKIN, J.W.; SPEIR, A.; MORRIS, L.M.; OGDEN, L.; HARRIS, K.; LEE, D.; DAS, K.C. **Potential for pyrolysis char to affect soil moisture and nutrient status of loamy sand soil.** In: Georgia Water Resources Conference. University of Georgia. (2007).

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH. **The phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics.** Naturwissenschaften. 88, 37-41. (2001).

GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; PÉREZ, J. M. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. B. **Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico.** In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3, Campinas (2000).

GOODMAN, B.A; HALL, P. L. **Electron paramagnetic resonance spectroscopy.** In: WILSON, M.J. (Ed.) Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. London : Chapman & Hall. p. 173-225. (1994).

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. **Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12, 504-517. (2008).

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** Academic Press. London. p 41. (1982).

GUNDALE, M.J.; DELUCA, T.H.. **Temperature and source material in flue gas ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal.** Forest Ecol. Manag. 231, p. 86–93. (2006).

GUO, M.; SONG, W. **Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92, p. 138-145. (2012).

HAMER, U.; MARSCHNER, B.; BRODOWSKI, S.; AMELUNG, W. **Interactive priming of black carbon and glucose mineralization.** *Organic Geochemistry*, vol. 35, p. 823-830. (2004).

HANSEN, H.K.; PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L.M., VILLUMSEN, A. **Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash.** *Chemosphere* 45, p. 123-128. (2001).

HAO, F.; ZHAO, X.; OUYANG, W.; LIN, C.; CHEN, S.; SHAN, Y.; LAI, X. **Molecular structure of corncob-derived biochars and the mechanism of atrazine sorption.** *Agron. J.* 105 (3), p. 773–782. (2013).

HARVEY, O.R., B.E. HERBERT, RHUE, R.D.; KUO, L.J. **Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry.** *Environmental Science and Technology*, v. 45, p.5550-5556. (2011).

HE, L.; GAO, S. Y.; WU, H.; LIAO, X.P.; HE, Q.; SHI, B. **Antibacterial activity of silver nanoparticles stabilized on tannin-grafted collagen fiber.** *Materials Science and Engineering*. C32, 1050-1056. (2012).

HOLZ, T. H. V. **Síntese de grafenos por HFCVD.** Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. (2012).

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. **Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar.** *Journal of environmental management*, v. 92, n. 1, p. 223–228. (2011).

HRL. **Char production from Maryville paper sludge and wood waste yards.** Technical Report HLC 2002/039. Victoria – Austrália. (2005).

JACOBSON, S. **Forest application of granulated wood ash on mineral soils in Sweden.** In *The forest alternative: Principles and practice of residuals use*, HENRY, C. L.; HARRISON, R. B.; BASTIAN, R. K. (eds.), pp. 123-126. Col. For. Res. Publications, Washington, EUA. (2000).

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES Jr, T.R.; MILES, T.R. **Combustion properties of biomass**. Fuel Processing Technology. 54, p. 17-46. (1998).

JIANG, J.; XU, R. K.; JIANG, T. Y.; LI, Z. **Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol**. Journal of Hazardous Materials. 229-230, p. 145-150. (2012).

JUNG, C.; PARK, J.; LIM, K.; PARK, S.; HEO, J.; HER, N.; OH, J.; YUN, S.; YOON, Y. **Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars**. J. Hazard. Mater. 263 (Pt 2), p. 702–710. (2013).

KARABULUT, B; ILKIN, I.; TAPRAMAZ, R. **EPR and optical absorption studies of VO²⁺ doped trisodium citrate dehydrate single crystals**. Journal of Physical Sciences. Volume 60, edição 1-2, p. 95-100. (2005).

KARAKOYUN, N.; KUBILAY, S.; AKTAS, N.; TURHAN, O.; KASIMOGLU, M.; YILMAZ, S.; SAHINER, N. **Hydrogel–Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media**. Desalination 280 (1–3), p. 319–325. (2011).

KASOZI, G.N.; ZIMMERMAN, A.R.; NKEDI-KIZZA, P.; GAO, B. **Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (Biochars)**. Environ. Sci. Technol. 44 (16), p. 6189–6195. (2010).

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M. **Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic pi-systems**. Environ. Sci. Technol., 43, p. 3421–3429. (2009).

KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. **Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)**. Environ. Sci. Technol. 44, 1247–1253. 2010

KERN, D.C., KÄMPF, N. **Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná, Pará**. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 13, 219-225. (1989).

KHANNA, P.K.; RAISON, R.J.; FALKINER, R.A. **Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils**. Forest Ecology Mangement. 66, p. 107-125. (1994).

KIM, K.H; KIM, J.Y; CHO, T.S; CHOI, J.W. **Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida)**. Bioresource Technology. 118, 158-162. (2012).

KLASSON, K.; THOMAS, K.; LEDBETTER, C. A.; UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M. **Activated biochar removes 100 % dibromochloropropane from field well water.** Environmental Chemistry Letters. Volume 11 (edição 3), p. 271-275. (2013).

KOUTCHEIKO, S.; MONREAL, C. M.; KODAMA, H.; McCracken, T.; KOTLYAR, L. **Preparation and characterization of activated carbon derived from the thermo-chemical conversion of chicken manure.** Bioresource Technology, volume 98, p. 2459-2464. (2007).

KRULL, E.; MACDONALD, L.; SINGH, B.; *et al.* **From source to sink: A National Initiative for biochar Research.** Australian Government – Department of Agriculture. (2012). Disponível em: www.csiro.au – Data de acesso: 09.10.2013.

KRULL, E. S.; SWANSTON, C. W.; SKJEMSTAD, J. O.; MCGOWAN, J.A. **Importance of charcoal in determining the age and chemistry of organic carbon in surface soils.** Journal of Geophys Research Biogeosciences, v. 111, (G4). (2006).

KUZYAKOV, Y.; SUBBOTINA, I.; CHEN, H.Q.; BOGOLOMOVA, I.; XU, XINGLIANG. **Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling.** Soil Biology and Biochemistry, vol. 41, p. 210-219. (2009).

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. **Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review.** Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 11, 403 – 427. (2006).

LEHMANN, J.; RILLING, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. **Biochar effects on soil biota – A review.** Soil Biology & Biochemistry. 43, p. 1812-1836. (2011).

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management.** Editora Earthscan. USA. (2009).

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES, E. G. **Black carbon increases cation exchange capacity in soils.** Soil Science Society of America Journal, p. 1719-1730. (2006).

LIM, J.E.; AHMAD, M.; USMAN, A.R.A.; LEE, S.S.; JEON, W.T.; OH, S.E.; YANG, J.E.; OK, Y.S. **Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil.** Environ. Earth Sci. 69, p. 11–20. (2013).

LIU, P.; LIU, W.; JIANG, H.; CHEN, J.; LI, W.; YU, H. **Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution.** *Bioresour. Technol.* 121, p. 235–240. (2012).

LIVINGSTON, W. **Biomass ash characteristics and behaviour in combustion, gasification and pyrolysis systems.** Doosan Babcock Energy Limited. (2007).

LOHMANN, R., MACFARLANE, J.K., GSCHWEND, P.M. **Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments.** *Environ. Sci. Technol.* 39, 141–148. (2005).

LOMBARDI, K. C. **Nova estratégia no estudo das interações de estruturas orgânicas com componentes inorgânicos do solo com vistas à degradação de agrotóxicos e ao sequestro de carbono, e a contribuição de macrofungos na formação de matéria orgânica de solos.** Tese de doutorado. Departamento de Química – UFPR. (2005).

LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática.** 2ª edição. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, p. 159. (2002).

LUMSDON, D. G.; FRASER, A. R. Infrared spectroscopic evidence supporting heterogeneous site binding models for humic substances. *Environmental Science & Technology.* 39, 6624–6631. (2005).

MATTSON, J.S.; MARK, H.B. **Activate Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution.** Marcel Dekker, New York. (1971).

MBAGWU, J. S. C; PICCOLO, A. **Effects of humic substances from oxidized coal on soil chemical properties and maize yield.** In: DROZD, J.; GONET, S. S.; SENESI, N.; WEBER, J. *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection.* IHSS, Polish Society of Humic Substances, Wroclaw, Poland, p. 921–925. (1997)

MÉNDEZ, A.; GÓMEZ, A.; PAZ-FERREIRO, J.; GASCÓ, G. **Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil.** *Chemosphere*, v. 89, n. 11, p. 1354–1359. (2012).

MENEZES, D. L. F. **Avaliação de biofilme e produtos de corrosão sobre aço carbono SAE 1005, em ambiente marinho.** Tese de doutorado. Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Biquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro. (2012).

MISRA, M.K.; RAGLAND, K.W.; BAKER, A.J. **Wood ash composition as a function of furnace temperature.** *Biomass and Bioenergy.* 4 (2), 103–116. (1993).

MOGHTADERI, B. **The state-of-the-art in pyrolysis modeling of lignocellulosic solid fuels.** Review Paper, Fire & Materials, 30, p. 1-34. (2006).

MOHAN, D.; SHARMA, R.; SINGH, V.K.; STEELE, P.; PITTMAN JR., C.U. **Fluoride removal from water using bio-char, a green waste low cost adsorbent: equilibrium uptake and sorption dynamics modeling.** Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2), 900–914. (2012).

MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J.A.; FUENTE, E. **On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview.** Carbon, v. 42, p. 1219-1225. (2004).

MUKHERJEE, A.; ZIRMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. **Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars.** Geoderma, 163, p. 247-255. (2011).

MURPHY, E.; ZACHARA, J.; SMITH, S.; PHILLIPS, J.; WIETSMA, T. **Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances.** Environ. Sci. Technol. 28 (7), p. 1291–1299. (1994).

MUSE, J.K.; MITCHELL, C.C. **Paper mill boiler ash and lime by-products as soil liming materials.** Agronomy Journal. 87, p. 432-438. (1995).

NACHENIUS, R. W.; RONSSE, F.; VENDERBOSCH, R. H; PRINS, W. **Biomass Pyrolysis.** 1^a edição. Elsevier Inc., v. 42, p. 75– 139. (2013).

NEFEDOV, V. I. **X-ray photoelectron spectroscopy of solid surfaces.** Utrecht: Holanda. (1988).

NEVES, E.G.; PETERSEN, J.B.; BARTONE, R.N.; SILVA, C.A. **Historical and socio-cultural origins of Amazonian dark earths.** In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B.; WOODS, W.I. Amazonian dark earths. Origin, properties, management. Kluwer:Dordrecht. 29-50. (2003).

NGUYEN, T.; CHO, H.; POSTER, D.; BALL, W. **Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char.** Environ. Sci. Technol. 41 (4), p. 1212–1217. (2007).

NGUYEN, B.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S.; MASIELLO, C. A. **Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation.** Environmental Science and Technology, 44, p. 3324–3331. (2010).

NI, J.; PIGNATELLO, J.; XING, B. **Adsorption of aromatic carboxylate ions to black carbon (biochar) is accompanied by proton exchange with water.** Environ. Sci. Technol. 45 (21), p. 9240–9248. (2011).

NICOLINI, K. P. **Produção de fertilizantes de liberação lenta a partir da torta de mamona (*Ricinus comunis*) e de uréia intercalada em caulins.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química. Curitiba-Pr. (2009).

NIK-AZAR, M.; HAJALIGOL, M. R.; SOHRABI, M.; DABIR, B. **Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood.** Fuel Processing Technology, 51 (1-2), p. 7-17. (1997).

NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo.** Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior de Agronomia. Dissertação de mestrado. Lisboa – Portugal. (2011).

NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo-SP. (2002).

NOVOTNY, E. H.; de AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; CUNHA, T. J.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M. & HAYES, M. H. B. **Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth Soils.** Environmental Science & Technology. (in press). (2006a).

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; AZEVEDO, E. R. e BONAGAMBA, T. J. **Characterisation of black carbon rich samples by ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance.** Naturwissenschaften, 93, 447-450. (2006b).

NOVOTNY, E.H; KNICKER, H.; COLNAGO, L.A.; MARTIN-NETO, L. **Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids.** Organic Geochemistry. 37, 1562-1572. (2006c).

NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. de; SOUZA, A. A. de; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. **Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the utilisation of charcoal for soil amendment.** Journal of Brazilian Chemical Society. 20 (6), 1003-1010. (2009).

NYQUIST, R.A. **Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra.** USA: Academic Press. Volume 1, p. 1-24. (2001).

OH, S.; SON, J.; CHIU, P. **Biochar-mediated reductive transformation of nitro herbicides and explosives.** Environ. Toxicol. Chem. 32 (3), p. 501–508. (2013).

OK, Y.S.; USMAN, A. R. A.; LEE, S.S.; ABD EL-AZEEM, S.A.M.; CHOI, B.; HASHIMOTO, Y.; YANG, J.E. **Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil.** Chemosphere 85, p. 677–682. (2011).

OLANDERS, B.; STEENARI, B.-M. **Characterization of ashes from wood and straw.** Biomass and Bioenergy. 8 (2), p. 105-115. (1995).

OSCIK, J. **Adsorption.** Wiley, New York. (1982).

ÖZÇİMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F. **Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake.** Renewable Energy. 29, 779-787. (2004).

ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. **Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials.** Renewable Energy. 35, p. 1319-1324. (2010).

PARISH, R.V. **NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry.** London : Elis Horwood. (1990).

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a Espectroscopia.** Editora CENGAGE. (2010)

PAZ-FERREIRO, J.; LU, H.; FU1, S.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G. **Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review.** Solid Earth, v.5, p.65-75. (2014).

PEARSON, R. G. **Hard and soft acids and bases.** Journal of the American Chemical Society. 85 (22), 3533-3539. (1963).

PIGNATELLO, J.; KWON, S.; LU, Y. **Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids.** Environ. Sci. Technol. 40 (24), p. 7757–7763. (2006).

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. **Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristic.** Fuel, 74 (12), 1812-1822. (1995).

RETCOFSKY, H. L.; STARK, J. M.; FRIEDEL, R. A. **Electron spin resonance in American coals.** Analytical Chemistry. 40 (11), 1699-1704. (1968).

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. **Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil.** Revista Árvore. 32 (3), 533-543. (2008).

ROBERTS, K. G.; GLOY, B. A.; JOSEPH, S.; SCOTT, N. R.; LEHMANN, J. **Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potencial.** Environmental Science & Technology. 44, 827-833. (2010).

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para regiões tropicais.** Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da EMBRAPA. 1ª edição. (2010).

SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. **Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares.** Eclética Química. 32 (1), 49-56. (2007).

SANTOS, J. C. P. **Caracterização de melaninas sintetizadas por oxidação químico e eletroquímica da [3-(3,4-dihidroxifenil)-I-alanina].** Dissertação de mestrado. UFPR, Curitiba. (2005).

SCHMIDT, M.W.I.; NOACK, A.G. **Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges.** Global Biogeochemical Cycles, 14, p. 777-793. (2000).

SENSÖZ, S.; DEMIRAL, I.; GERÇEL, H. F. **Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis.** Bioresource Technology. 97, 429-436. (2006).

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFIRD, C. H. **Química Inorgânica.** Editora Bookman. 4ª edição. (2008).

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** John Wiley and Sons, New York. (1998).

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure Appl. Chem. 54, p. 2201-2218. (1982).

SKJEMSTAD, J. O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J. A.; OADES, J. A.; McCLURE, S. G. **The chemistry and nature of protected carbon in soil.** Australian Journal of Soil Research, Victoria, 34, 251-271. (1996).

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição. Editora Bookman. Porto Alegre – RS. (2002).

SMITH, J. L.; COLLINS, H. P.; BAILEY, V. L. **The effect of young biochar on soil respiration**, Soil Biology & Biochemistry, vol. 42, p. 2345-2347. (2010).

SOHI, S.P. **Carbon storage with benefits**. Science 338, p. 1034–1035. (2012).

SOUZA, L. F.; MADARI, B.; BENITES, V. M.; CUNHA, T. J.; NEVES, E.G. **Relação entre a fertilidade e as substâncias húmicas numa terra preta da Amazônia**. In: XXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Ribeirão Preto-SP. Anais. CD-Rom. (2003).

STAINSACK, J. **Estudo de estruturas de melaninas sintéticas através da interação com íons metálicos paramagnéticos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química. (1998).

STANJEK, H.; HÄUSLER, W. **Basics of X-ray diffraction**. Hyperfine Interactions. 154 (1-4), 107-119. (2004).

STARSINIC, M.; OTAKE, Y.; WALKER Jr., P.L; PAINTER, P.C. **Application of FT-IR spectroscopy to the determination of COOH groups in coal**. Fuel. 63: 1002-1007. (1984).

STEENARI, B.; SCHELANDER, S.; LINDQVIST, O. **Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB — a comparative study**. Fuel and Energy, volume 78, issue 2, p. 249-258. (1999a).

STEENARI, B.-M.; KARLSSON, L.G.; LINDQVIST, O. **Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration**. Biomass and Bioenergy. 16, p. 119-136. (1999b).

STEWART, C. E.; ZHENG, J.; BOTTE, J.; COTRUFO, M. F. **Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils**. Global Change Biology Bioenergy, v. 5, n. 2, p. 153–164. (2013).

SUGUIHIRO, T. M.; OLIVEIRA, P. R.; REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. **An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination**. Bioresource Technology. 143, p. 40-43. (2013).

SUN, G.; LI, X.; QU, Y.; WANG, X.; YAN, H.; ZHANG. **Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique.** *Materials Letters*. 62, 703-706. (2008).

SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.; XING, B. **Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure.** *Bioresour. Technol.* 102 (21), p. 9897–9903. (2011).

SUN, K.; JIN, J.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; WANG, Z.; PAN, Z.; XING, B. **Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars.** *Bioresour. Technol.* 118, p. 120–127. (2012).

TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** *Química Nova*. Volume 24 (n° 6), p. 808-818. (2001).

TEIXIDO, M.; PIGNATELLO, J.; BELTRAN, J.; GRANADOS, M.; PECCIA, J. **Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar).** *Environ. Sci. Technol.* 45 (23), p. 10020–10027. (2011).

TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; YU, S. H.; MULLER, J. O. and ANTONETTI, M. “**A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization**”, *Chemical of Materials*. 19, 4205-4212. (2007).

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. **Raman spectrum of graphite.** *J. Chem. Phys.* 53(3), p. 1126–1130. (1970).

TRYON, E.H. **Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils.** *Ecological Monographs* 18, p. 81–115. (1948).

ULERY, A.L.; GRAHAM, R.C.; AMRHEIM, C. **Wood-ash composition and soil pH following intense burning.** *Soil Science*. 156, 358-364. (1993).

USMAN, A. R. A.; LEE, S. S.; AWAD, Y. M.; LIM, K. J.; YANG, J. E.; OK, Y. S. **Soil pollution assessment and identification of hyperaccumulating plants in chromate copper arsenate (CCA) contaminated sites, Korea.** *Chemosphere* 87, p. 872–878. (2012).

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D. **Predicting the behaviour of ash from agricultural waste during combustion.** *Fuel*. 83, p. 2051-2057. (2004).

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. **An overview of the chemical composition of biomass.** In: *Fuel*, v.89: p. 913-933. (2010).

VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, A.C.; VAN DER VELDE, M.; DIAFAS, I. **Biochar Application to Soils – A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions.** JRC Scientific and technical Reports, Joint Research Centre. Luxembourg. (2010).

VILLANUEVA, A. E. L. **Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes.** Tese de doutorado. Instituto de Física – UFRGS. (2012).

WANG, Y.; HU, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. **Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times.** *Energy Fuels*. 27, p. 5890-5899. (2013a).

WANG, Y.; WANG, L.; FANG, G.; HERATH, H.; WANG, Y.; CANG, L.; XIE, Z.; ZHOU, D. **Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: humic acid and metal cations.** *Environ. Pollut.* 172, p. 86–93. (2013b).

WATANABE, A.; McPHAIL, D. B.; MAIE, N.; KAWASAKI, S.; ANDERSON H. A.; CHESHIRE, M. V. **Electron spin resonance characteristics of humic acids from a wide range of soil types.** *Organic Geochemistry*. 36 (7), 981-990. (2005).

WARTEWIG, S. **IR and Raman Spectroscopy – Fundamental Processing.** Germany, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. Ch. 4, p. 30-32. (2003).

WEBER, R. T.; JIANG, J.; BARR, D. P.; **EMX USER’S MANUAL.** EPR Division. Bruker Instruments, Inc. Billerica, MA USA. Manual Version 2.0; Software Version 2.3; March. (1998).

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance – Elementary Theory and Practical Applications.** 2a edition. New Jersey – USA. Editora John Wiley & Sons. (2007).

WOODS, W. I., McCANN, J. M. **El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonía.** In: HIRAOKA, M.; MORA, S. *Desarrollo Sostenible en la Amazonía.* 23-30. (2001).

XU, R.; XIAO, S.; YUAN, J.; ZHAO, A. **Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues**. *Bioresour. Technol.* 102 (22), p. 10293–10298. (2011).

XUE, Y.; GAO, B.; YAO, Y.; INYANG, M.; ZHANG, M.; ZIMMERMAN, A. R.; RO, K. S. **Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Bath and column tests**. *Chemical Engineering Journal*. 200-202, p. 673-680. (2012).

YAO, Y.; GAO, B.; ZHANG, M.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R. **Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil**. *Chemosphere*. 89, p. 1467–1471. (2012).

YUAN, J.-H.; XU, R.-K. **The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol**. *Soil Use and Management*, v. 27, n. 1, p. 110–115. (2011).

ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBO, E. **Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature**. *Biomass and Bioenergy*, 23, 357-366. (2002).

ZECH, W.; HAUMAIER, L.; HEMPFLING, R. **Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use**. In: MCCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L.; BLOMM, P.R. (Eds). *Humic substances in soil and crop sciences: selected Readings.*: ASA: SSSA, Madison, USA. 187-201. (1990).

ZHANG, F.-S.; YAMASAKI, S.; NANZYU, M. **Application of waste ashes to agricultural land – effect of incineration temperature on chemical characteristics**. *The Science of the Total Environment*. 284, p. 205-214. (2001).

ZHANG, P.; SUN, H.; YU, L.; SUN, T. **Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: impact of structural properties of biochars**. *J. Hazard. Mater.* 244, p. 217–224. (2013a).

ZHANG, M.; GAO, B.; VARNOSFADERANI, S.; HEBARD, A.; YAO, Y.; INYANG, M. **Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal**. *Bioresour. Technol.* 130, p. 457-462. (2013b).

ZHANG, X.; WANG, H.; HE, L.; LU, K.; SARMAH, A.; LI, J.; BOLAN, N.S.; PEI, J.; HUANG, H. **Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants**. *Environmental Science and Pollution Research*, volume 20, edição 12, p. 8472–8483. (2013c).

ZHENG, H.; WANG, Z.; ZHAO, J.; HERBERT, S.; XING, B. **Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures.** Environ. Pollut. 181, p. 60–67. (2013).

ZHU, D.; PIGNATELLO, J. **Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model.** Environ. Sci. Technol. 39 (7), p. 2033–2041. (2005).

ZHU, D.; KWON, S.; PIGNATELLO, J. **Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions.** Environ. Sci. Technol. 39 (11), p. 3990–3998. (2005).

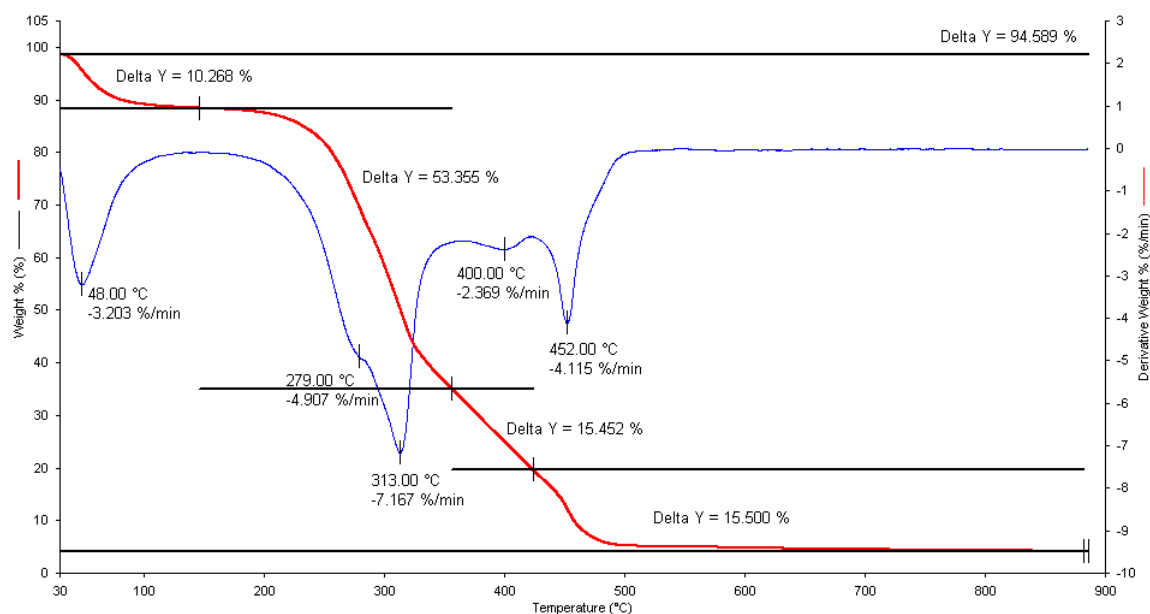
ZIMMERMAN, A.R. **Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar).** Environmental Science & Technology. 44, p. 1295-1301. (2010).

ZHOU, J.-H.; SUI, Z.-J.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.-C.; YUAN, W.-K. **Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR.** Carbon, 45, p.785-996. (2007).

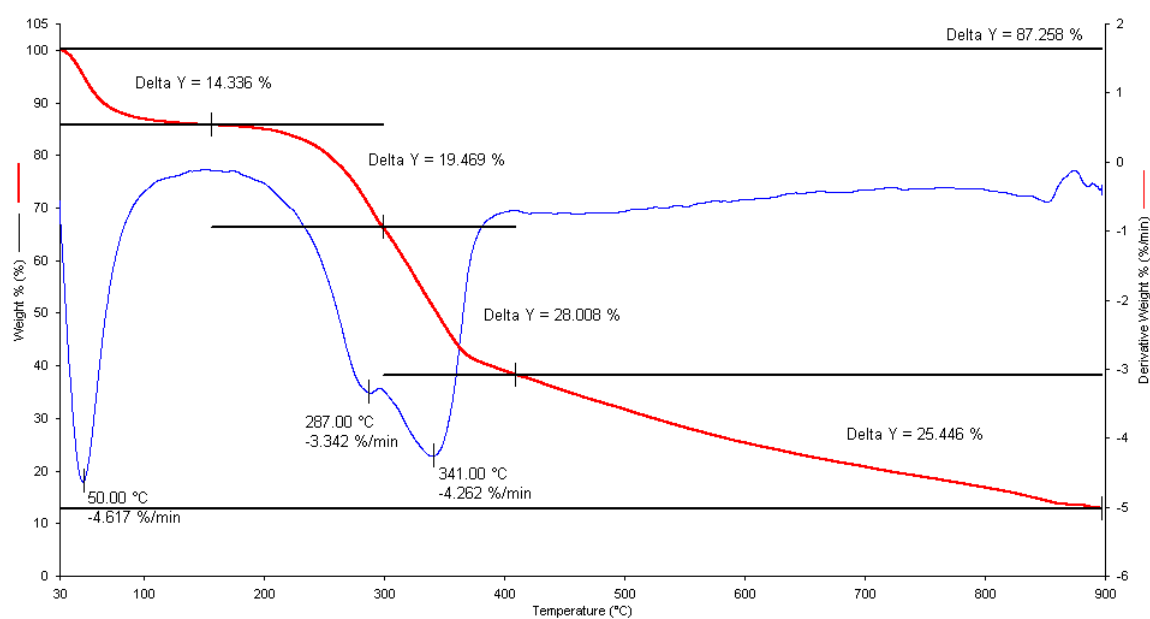
APÊNDICE 1

Resultado das análises termogravimétrica

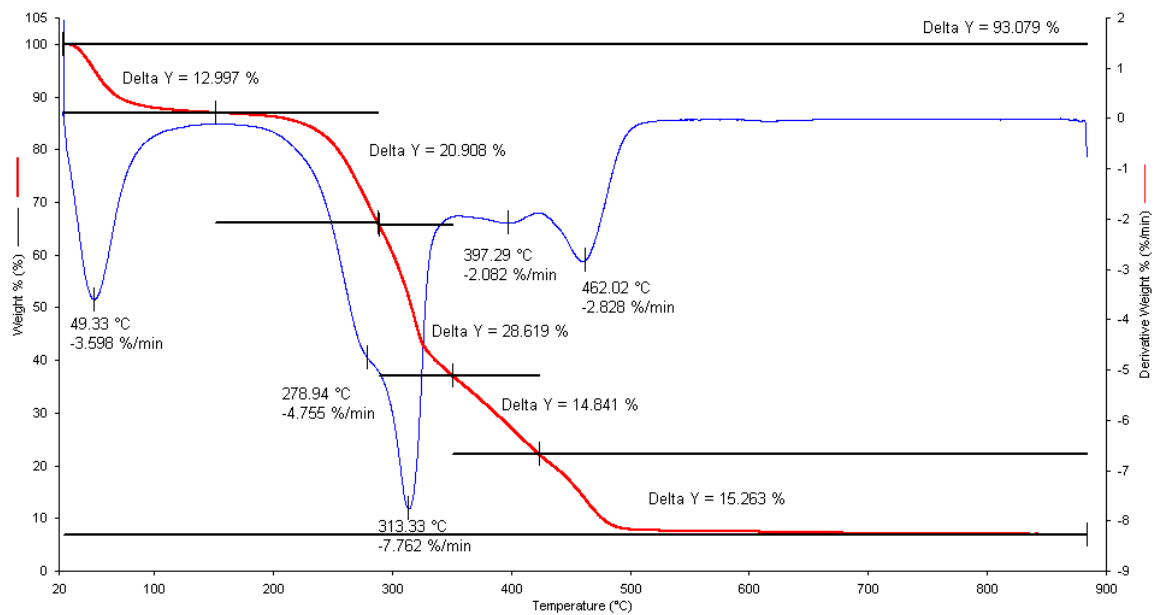
Biomassa de Casca de coco 0,5 mm– Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



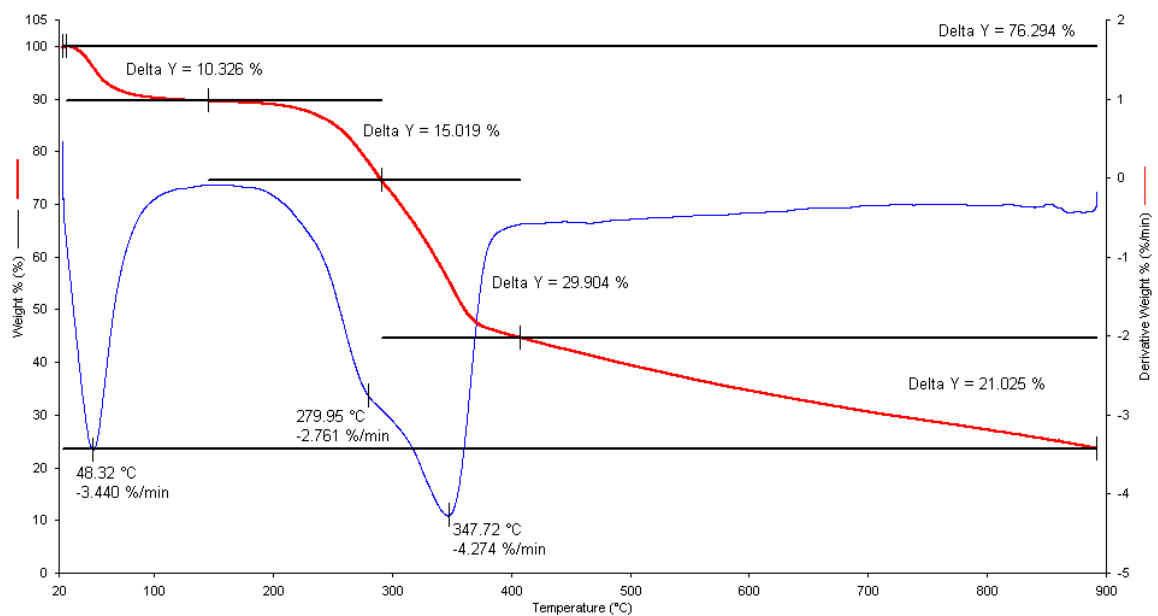
Biomassa de Casca de coco 0,5 mm – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



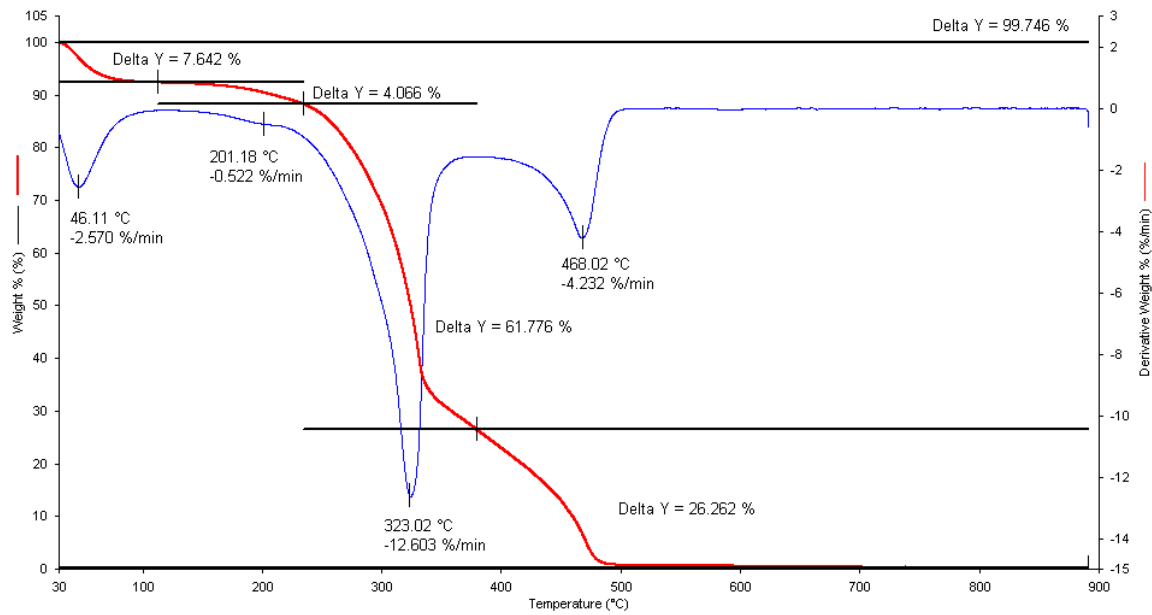
Biomassa de Casca de coco 1,0 mm – Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



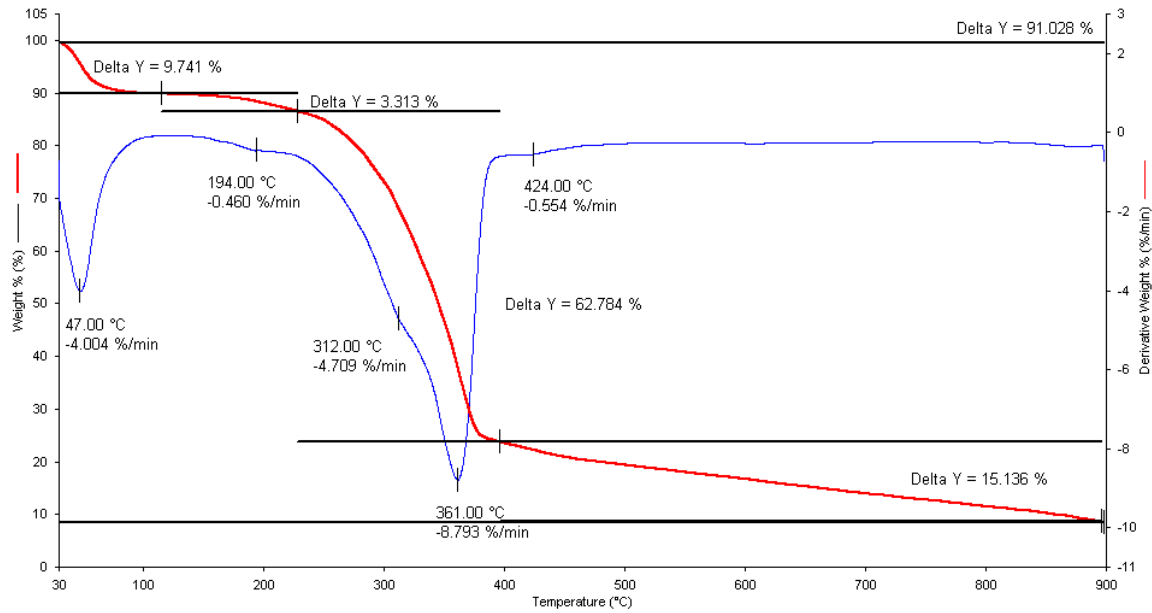
Biomassa de Casca de coco 1,0 mm – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



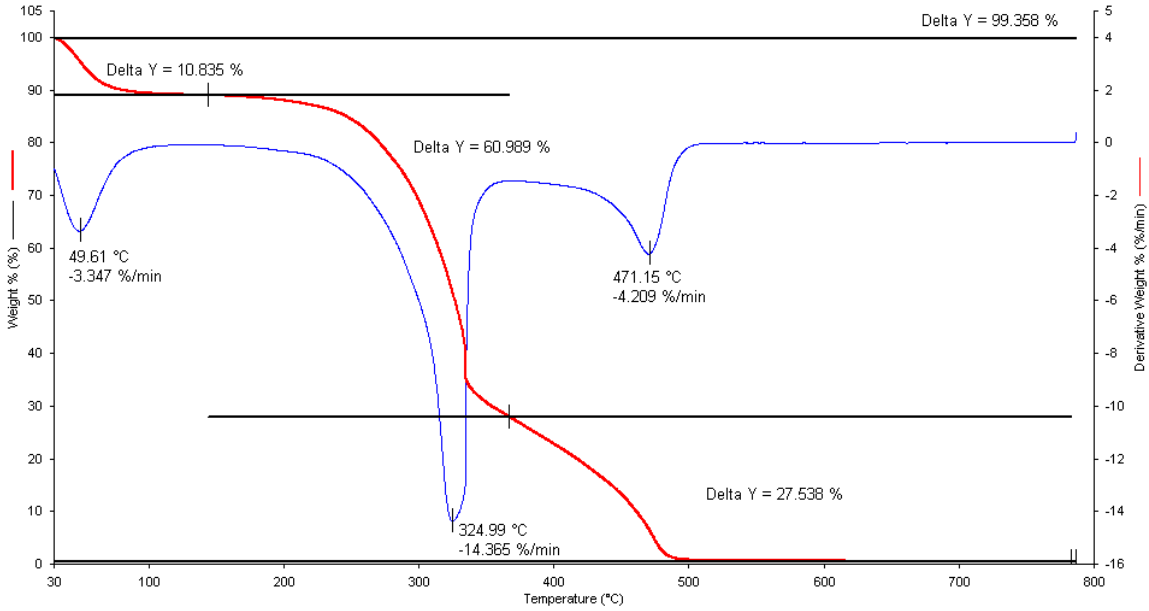
Biomassa de Serragem de Pinus 0,5 mm – Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



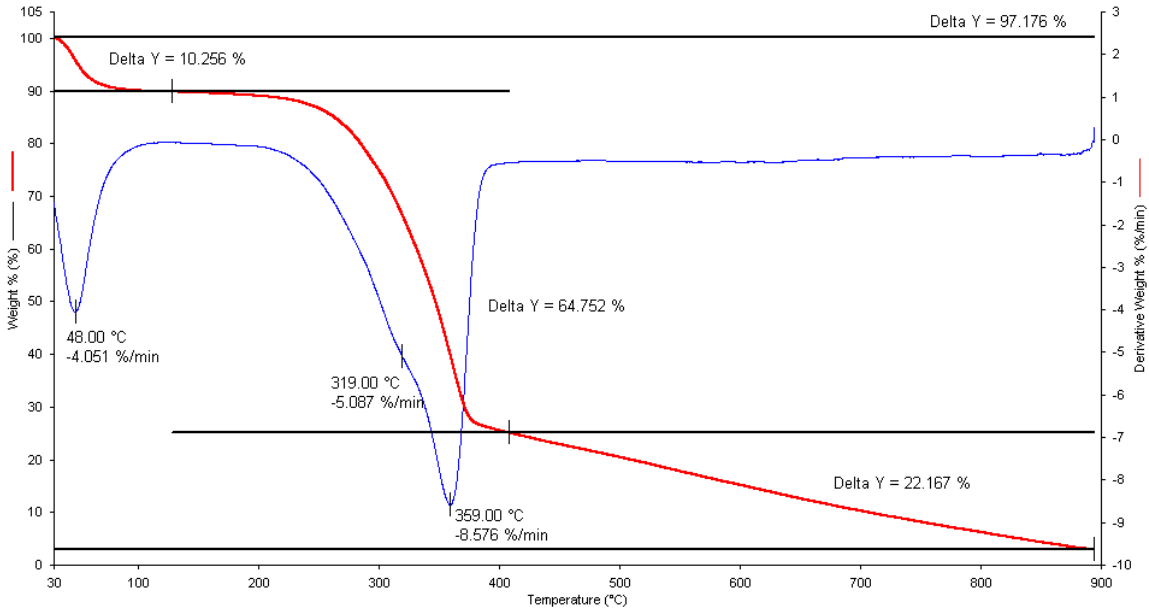
Biomassa de Serragem de Pinus 0,5 mm – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



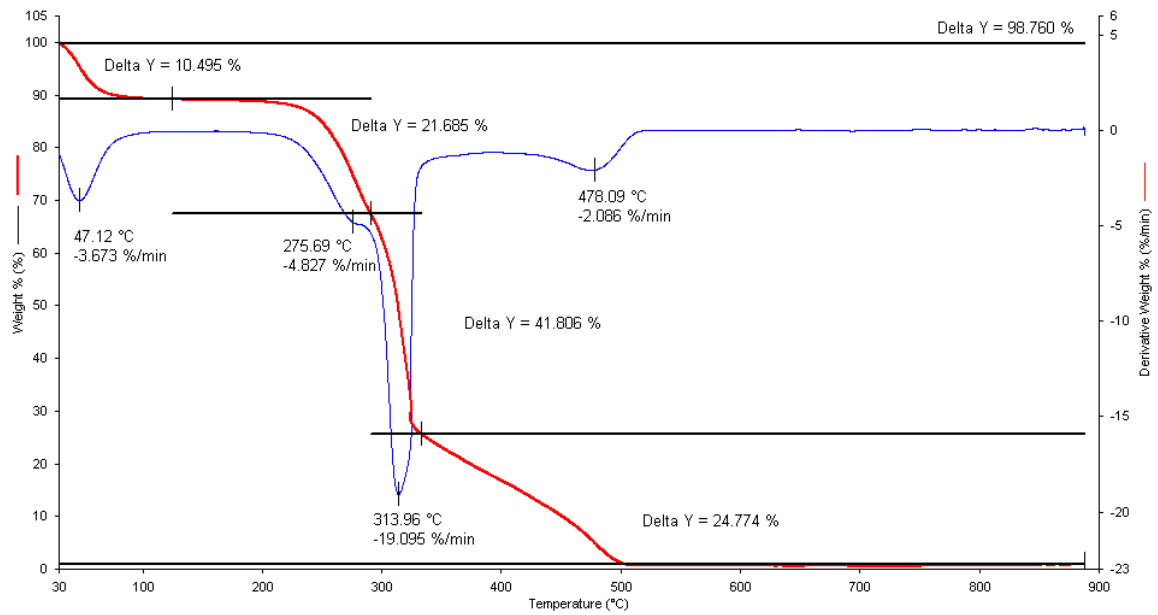
Biomassa de Serragem de Pinus 1,0 mm – Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



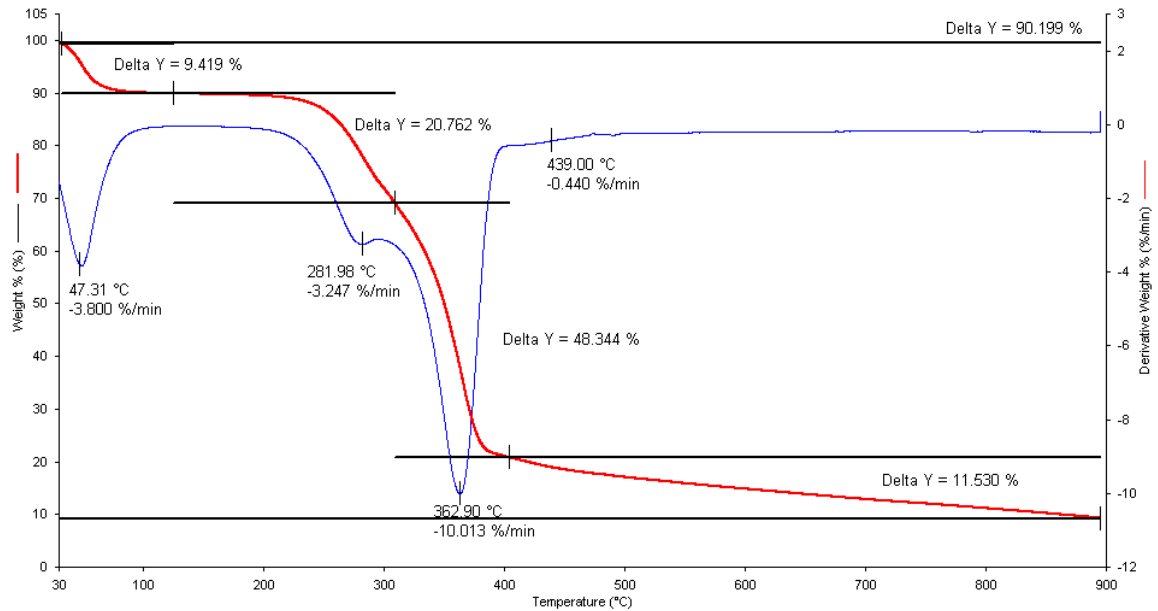
Biomassa de Serragem de Pinus 1,0 mm – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



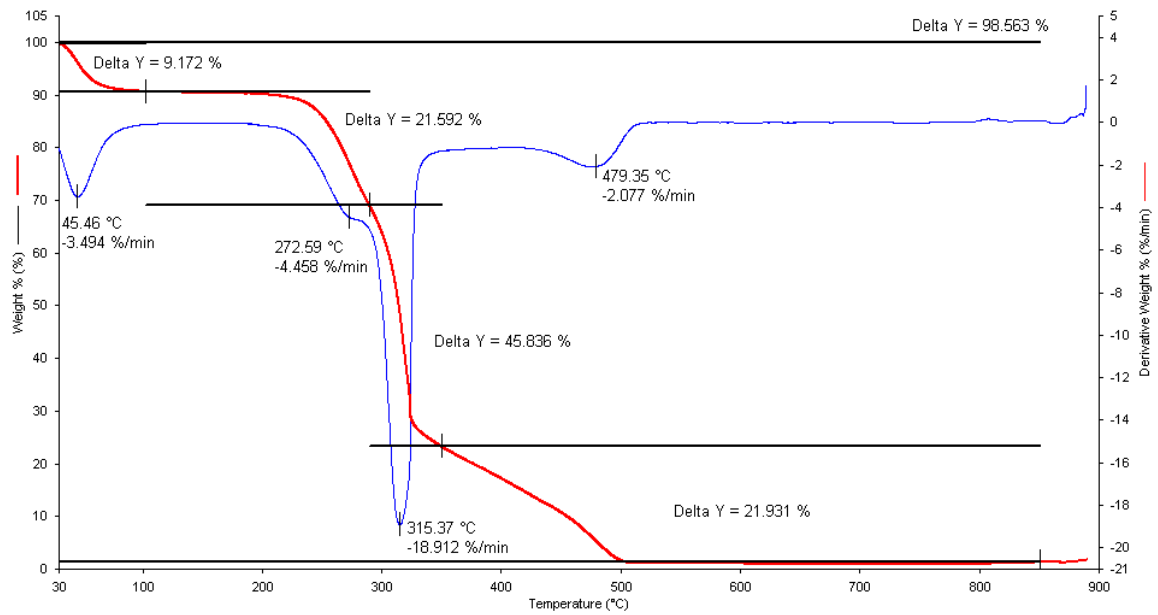
Biomassa de Serragem de Eucalipto 0,5 mm – Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



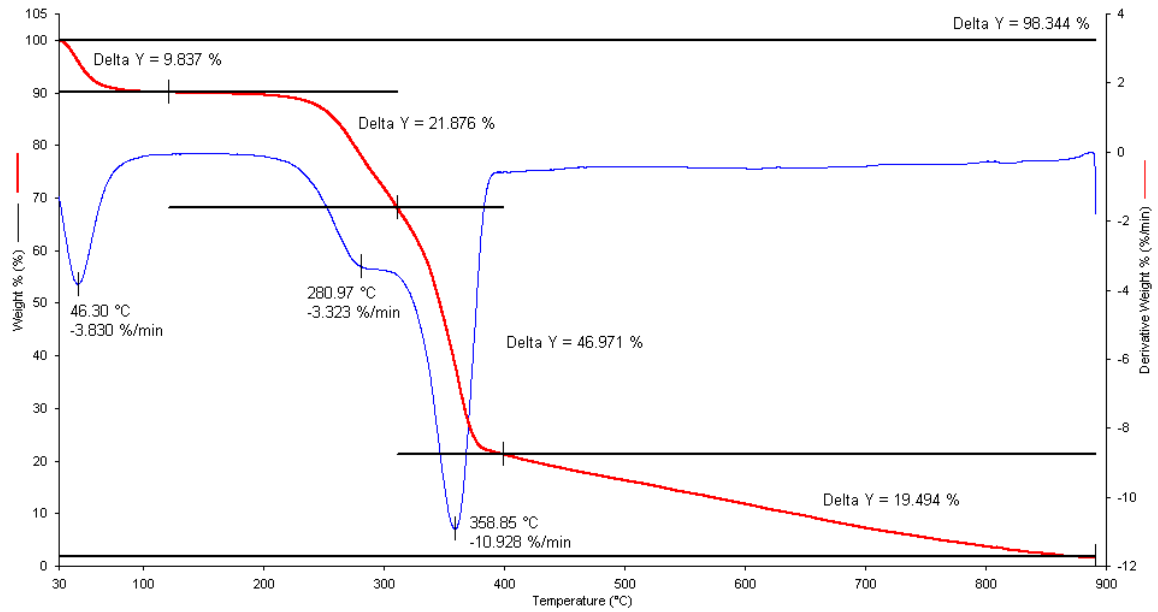
Biomassa de Serragem de Eucalipto 0,5 mm – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



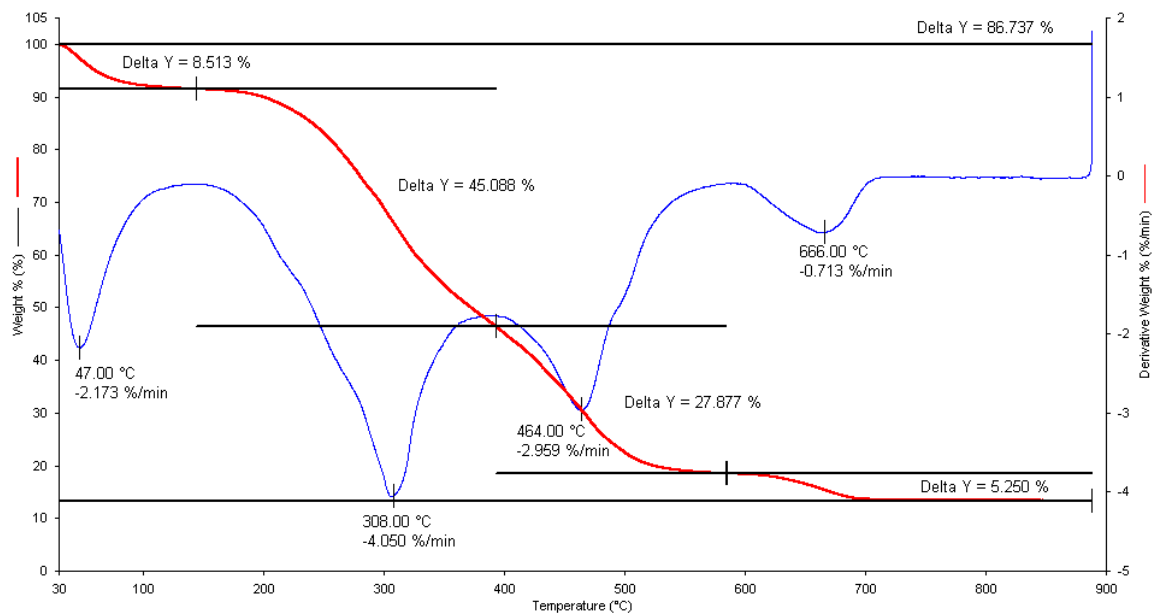
Biomassa de Serragem de Eucalipto 1,0 mm – Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



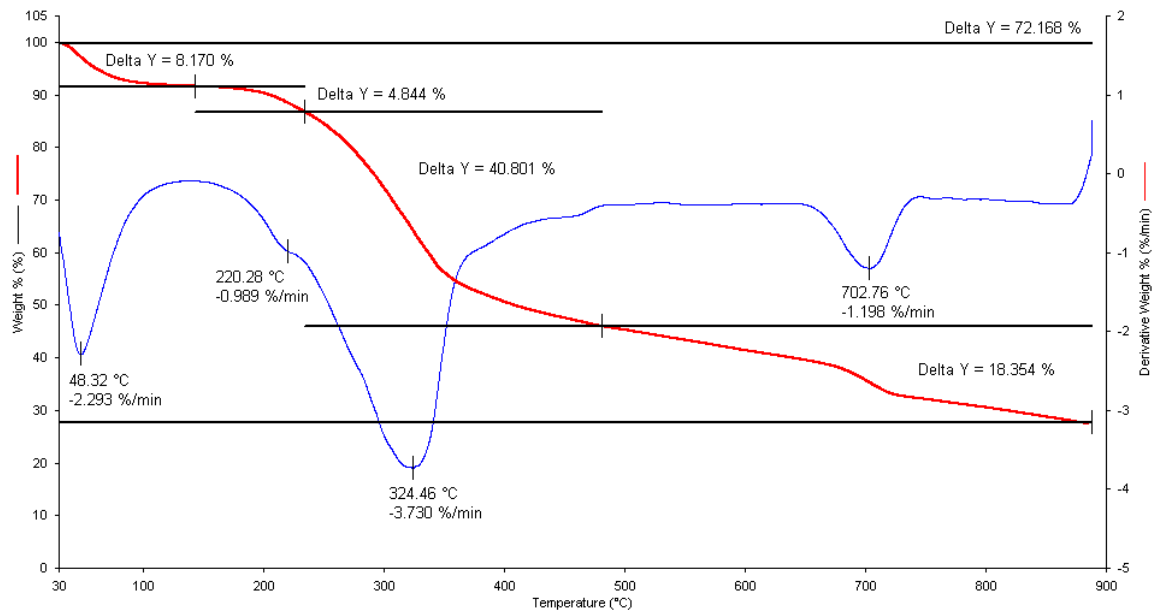
Biomassa de Serragem de Eucalipto 1,0 mm – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



Biomassa de Farelo de Mamona – Utilizando-se como gás de arraste ar sintético.



Biomassa de Farelo de Mamona – Utilizando-se como gás de arraste N₂.



APÊNDICE 2

Produção Bibliográfica

1. Artigos publicados

SUGUIHIRO, T. M.; OLIVEIRA, P. R.; REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Na electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. *Bioresource Technology*. 143, 40-45. (2013).

DENADAI, A. M. L.; SILVA, J. G.; GUIMARÃES, P. G.; GOMES, L. B. S.; MANGRICH, A. S.; REZENDE, E. I. P.; DANIEL, I. M. P.; BERALDO, H.; SINISTERRA, R. D. Control of size in losartan/copper (II) coordination complex hydrophobic precipitate. *Materials Science and Engineering C*. 33, 3916-3922. (2013).

REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MANGONI, A. P.; SCAEPRLINI, M.; CASELLATO, A.; FERNÁNDEZ, T. L. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. *Química Nova*. 35 (2), 257-261. (2012).

SANTOS, J. C. P.; MARINO, C. E. B.; MANGRICH, A. S.; REZENDE, E. I. P. Optical (DRUV-VIS) and magnetic (EPR) behavior of synthetic melanins. *Materials Research*. 15 (1), 1-4. (2012).

NEVES, A. P.; VARGAS, M. D.; SOTO, C. A. T.; RAMOS, J. M.; VISENTIN, L. D.; PINHEIRO, C. B.; MANGRICH, A. S.; REZENDE, E. I. P. Novel zinc (II) and copper (II) complexes of a Mannich base derived from lawsone: synthesis, single crystal X-ray analysis, ab initio density functional theory calculations and vibrational analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 94, 152-163. (2012).

REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L. C.; DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e sequestro de carbono. *Revista Virtual Química*. 3 (5), 426-433. (2011).

2. Trabalhos publicados em congressos

1. REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; BATISTA, M. G. F. **Coconut peel fiber's biochar vs. eucalyptus sawdust's biochar**. European Biochar Symposium, Halle (an der Saale), Alemanha. 2011.
2. REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; BATISTA, M. G. F. **Biochar More Resistant to Degradation**. 5º Deutsch-Brasilianisches Symposium, Stuttgart – Alemanha. 2011.

3. REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; BATISTA, M. G. F.; TOLEDO, J. M. S.; SCHREINER, W. H. **Maximização da potencialidade de atuação do biocarvão no solo**. IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. Aracaju - SE. 2011.
4. REZENDE, E. I. P.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S.; MESSERSCHMIDT, I.; NOVOTNY, E. H.; VELLOSO, M. H. R. **Preparação de “Biochar” imitando as Terras Pretas de Índio da Amazônia**. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), Águas de Lindóia – SP. 2010.
5. REZENDE, E. I. P.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S.; MESSERSCHMIDT, I.; NOVOTNY, E. H.; VELLOSO, M. H. R. **Pyrolysis parameters evaluation in the biochar preparation process**. XV Meeting of the International Humic Substances Society. Puerto de La Cruz- Tenerife, Ilhas Canárias. 2010.
6. REZENDE, E. I. P.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S.; MESSERSCHMIDT, I.; NOVOTNY, E. H.; VELLOSO, M. H. R. **DRUV-VIS analyses in the biochar preparation process**. 3rd International Biochar Conference – IBI. Rio de Janeiro. 2010.
7. MANGRICH, A. S.; NICOLINI, K. P.; REZENDE, E. I. P.; WYPYCH, F. **Fertilizantes de liberação lenta produzidos a partir de resíduos de biomassa da agroindústria de biocombustíveis**. 5^o Congresso Internacional de Bioenergia. Curitiba – PR. 2010.
8. BALENA, S. P.; REZENDE, E. I. P.; MESSERSCHMIDT, I.; MANGRICH, A. S. **Spectroscopy of soil samples using Fe(III) ion as a probe: an inorganic chemistry approach**. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. Angra dos Reis – RJ. 2010.
9. CERQUEIRA, S. C. A.; ROMÃO, P. C.; MANGONI, A. P.; REZENDE, E. I. P. **Caracterização espectroscópica da redução e remoção de cromo (VI) por turfa tropical e sua fração húmica**. XI Jornada Brasileira de Ressonância Magnética. Curitiba – PR. 2010.
10. MANGONI, A. P.; REZENDE, E. I. R.; MANGRICH, A. S.; CASELATTO, A.; FERNANDES, T. L.; SCAEPRLINI, M. **Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) no estudo de mistura sólida de com**
11. **plexo de vanádio com caulinita**. XI Jornada Brasileira de Ressonância Magnética. Curitiba – PR. 2010.

APÊNDICE 3

Caracterização do biocarvão por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) também é conhecida por Ressonância do Spin Eletrônico (ESR). Esta técnica se baseia na absorção ressonante da radiação de micro-ondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas, que contenham no mínimo um elétron desemparelhado, quando está inserido em um sistema de campo magnético estático (Drago, 1992).

Para a realização da medida de EPR a espécie química deve possuir um momento magnético líquido de spin associado ao elétron (Parish, 1990). Assim, aquela espécie que não possui elétron(s) desemparelhado(s), composto dito como diamagnético, não possuindo momento magnético líquido associado ao spin do elétron, não gera espectro de EPR.

Com a presença do elétron(s) desemparelhado(s) podemos extrair da medida espectroscópica paramagnética além da sua detecção, informações sobre o seu ambiente em que está inserido.

A técnica de EPR pode ser utilizada para o estudo de amostras em estado sólido, líquido, gasoso ou em solução, além de não ser uma análise que envolve a destruição da amostra. Caracteriza-se ainda, por se tratar de uma técnica com grande sensibilidade, sendo que em condições adequadas pode apresentar limite de detecção para centros paramagnéticos de 10^{11} a 10^{12} spins g^{-1} . Contudo, a resolução da medida pode diminuir quando os centros paramagnético estão próximos o suficiente para ocorrer a interação dipolar entre eles. Desta forma, a análise por EPR aplica-se à caracterização de espécies magneticamente diluídas (Goodman e Hall, 1994).

Os espectros de EPR são normalmente obtidos irradiando uma amostra com radiação micro-ondas monocromática e variando o campo magnético, procedimento mais simples do que manter o campo magnético constante e variar a frequência da radiação micro-ondas. Os valores de frequência mais utilizadas assim como o campo magnético empregado para este valor se encontram ilustrados na Tabela 28.

Tabela 28 - Frequências e campo magnéticos utilizados em análises de EPR.

Banda de micro-ondas	Frequência (GHz)	B _{res} (G)
L	1,10	392
S	3,00	1070
X	9,75	3480
Q	34,00	12000
W	94,00	34000

B_{res} = campo magnético aplicado para ressonância (unidade: Gauss (G)).

FONTE: WEBER *et al.*, 1998

Na aplicação de um campo magnético uniforme (B) a um sistema paramagnético ocorrerá um desdobramento Zeeman nos níveis de energia da espécie paramagnética, conforme ilustra a Figura 48.

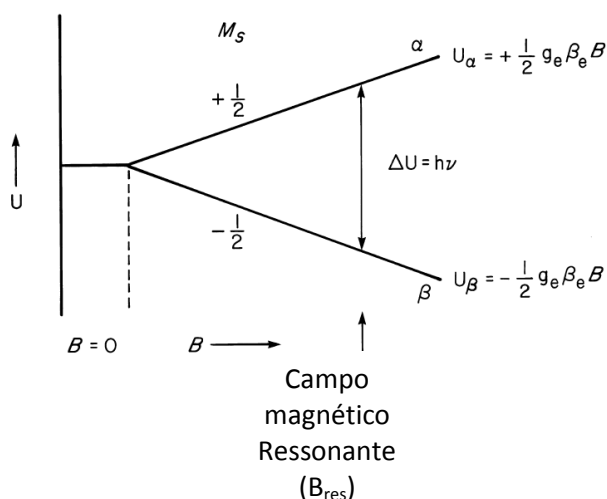


Figura 48 – Ilustração do desdobramento de um estado fundamental eletrônico, spin eletrônico ($S = 1/2$), por campo magnético. Em que ΔU é a variação de energia entre os estados α e β , h é a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J s), ν é a frequência da radiação, U_α e U_β representam as energias dos estados do spin (M , para o spin do elétron, M é escrito como M_s) - $M = \pm 1/2$, g_e é o fator g do elétron livre, β_e é o magnéton de Bohr e B é o campo magnético aplicado.

FONTE: WEIL E BOLTON, 2007

Portanto, ao fornecermos energia suficiente para uma amostra que contenha(m) elétron(s) desemparelhado(s) que está submetida a um campo magnético, a absorção de radiação com comprimento de onda adequado proporcionará que o elétron passe do estado de energia mais baixa, $M_s = -1/2$, para o estado de maior energia, $M_s = +1/2$.

Para obtenção de uma melhor resolução os espectros de EPR são adquiridos em função da primeira derivada (Figura 49). Podemos ainda trabalhar em função da segunda

derivada, mas a relação sinal/ruído em espectroscopia diminui geometricamente com sucessivas derivações (Starsinic *et al.*, 1984).

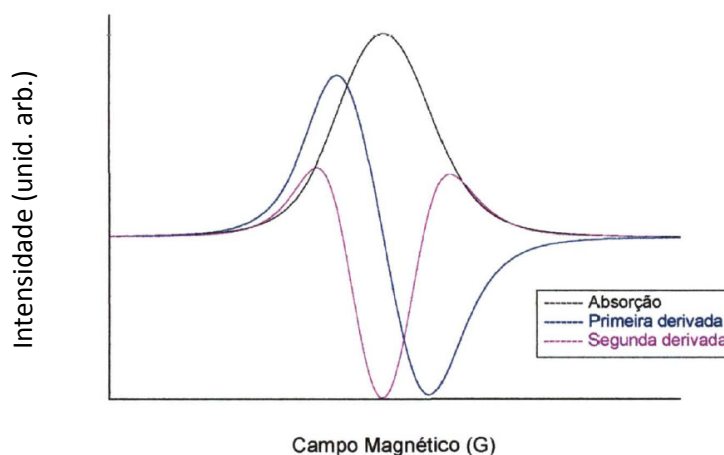


Figura 49 – Comparativo entre as curvas de absorção, em função da primeira e segunda derivada para um sistema que possui um elétron desemparelhado.

FONTE: COELHO, 2006

1.6.3.1 Parâmetros ligantes para complexos com VO^{2+}

VO^{2+} é reportado como um dos cátions mais estáveis dentre os íons metálicos de transição paramagnéticos. Em adição à sua sensibilidade ao ambiente em que se encontra, podendo resolver claramente esses sítios de ligação, é largamente utilizado como sonda em estudos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Com a investigação dos dados de EPR dos íons VO^{2+} é possível estudar a simetria sítio de coordenação e o tipo ligação com o íon vanadila (Karabulut *et al.*, 2005).

O íon VO^{2+} possui um elétron desemparelhado ($3d^1$) em seu estado isolado. Considerando-se uma simetria octaédrica regular (Figura 50), tem-se esse elétron desemparelhado ocupando um dos orbitais t_{2g} . Quando recebe quantidade de energia adequada para ocorrer transição eletrônica, o elétron passa de um dos orbitais do nível t_{2g} que ocupa para um dos orbitais do nível e_g . Contudo, devido ao alinhamento não simétrico da ligação V=O ao longo do eixo z , a estrutura química é reduzida à simetria axial (C_{4v}) ou rômica (C_{2v}), reorganizando a distribuição dos orbitais d conforme ilustra a Figura 51 (para a simetria C_{4v}).

Neste trabalho no estudo com os íons vanadila e biocarvão, verificar-se-á que a simetria dos íons vanadila é do tipo C_{4v} , pois um complexo octaédrico com compressão

tetragonal numa das ligações ao longo do eixo z (simetria C_{4v}) possui $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ (2,0023), como será observado mais adiante (Karabulut *et al.*, 2005).

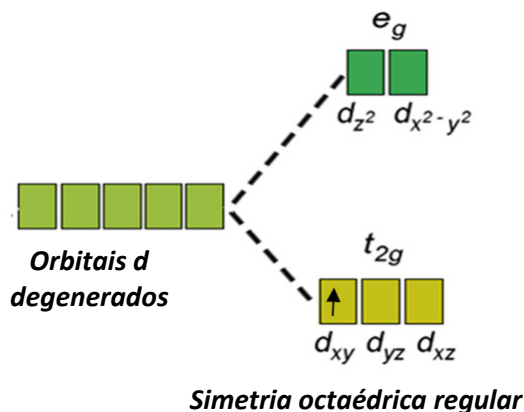


Figura 50 – Representação esquemática dos orbitais d na forma isolada (orbitais degenerados) e em simetria octaédrica regular.

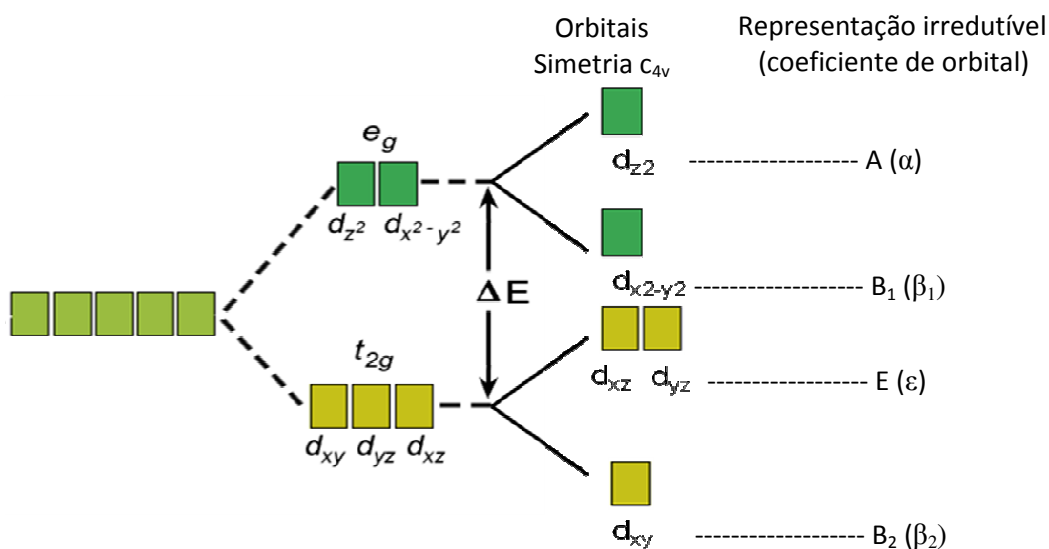


Figura 51 – Representação esquemática dos orbitais d na forma isolada (orbitais degenerados), em simetria octaédrica regular e em simetria C_{4v} , como no caso da configuração d^1 para o íon VO^{2+} e, as representações irredutíveis e os coeficientes para esses orbitais em letras gregas.

Os orbitais do vanádio na simetria C_{4v} podem ser simbolizados pelas representações irredutíveis. Os orbitais d_{xz} , d_{yz} , e d_z^2 , d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, na simetria C_{4v} são representados pelas representações irredutíveis, E e A, B_2 e B_1 . Assim os coeficientes desses mesmos orbitais do

vanádio, no íon VO^{2+} são representados pelas letras gregas correspondentes, ϵ , α , β_2 e β_1 . O único elétron desemparelhado do íon V^{2+} no oxidação VO^{2+} , $3d^1$, encontrando-se no estado fundamental no orbital d_{xy} também pode ser representado por B_2 (ver Figura 51), ou ainda por 2B_2 , sendo que o 2 sobrescrito representa a multiplicidade (multiplicidade = $2S + 1$, em que S é o momento angular do spin total, sendo somente um elétron para o V^{IV} , o S terá valor de $1/2$).

A interação do spin eletrônico do íon vanádio ($S=1/2$) com o seu núcleo ${}^{51}\text{V}$ ($I=7/2$), proporcionará o desdobramento dos níveis de energia, conforme se pode verificar com a Figura 51. Os níveis $+1/2$ e $-1/2$ são resultados do número de estados eletrônicos pela fórmula $(2S + 1)$ e $+7/2, +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2$ e $-7/2$ são resultado do número de estados eletrônicos pela fórmula $(2I + 1)$.

As transições eletrônicas que são passíveis de ocorrerem (transições permitidas) são estabelecidas pelas regras de seleção. É estabelecido para as transições permitidas que ao incidir radiação sobre o sistema eletrônico do átomo, as orientações relativas dos spins dos elétrons no complexo não mudam, assim se um par de elétrons é antiparalelo não pode ser convertido para um sistema paralelo, resumidamente tem-se $\Delta m_s = 0$ (m_s = estado do spin do elétron; $\Delta m_s = m_{s\text{final}} - m_{s\text{inicial}}$). Observando-se na Figura 52, um elétron com $m_s = +7/2$ durante a transição manterá esse seu valor de m_s de $+7/2$. As regras de seleção ainda estabelecem $\Delta m_I = \pm 1$ (m_I = estado do spin do próton), ou seja, a transição só será permitida se o símbolo do estado variar em 1 unidade (Shriver *et al.*, 2008).

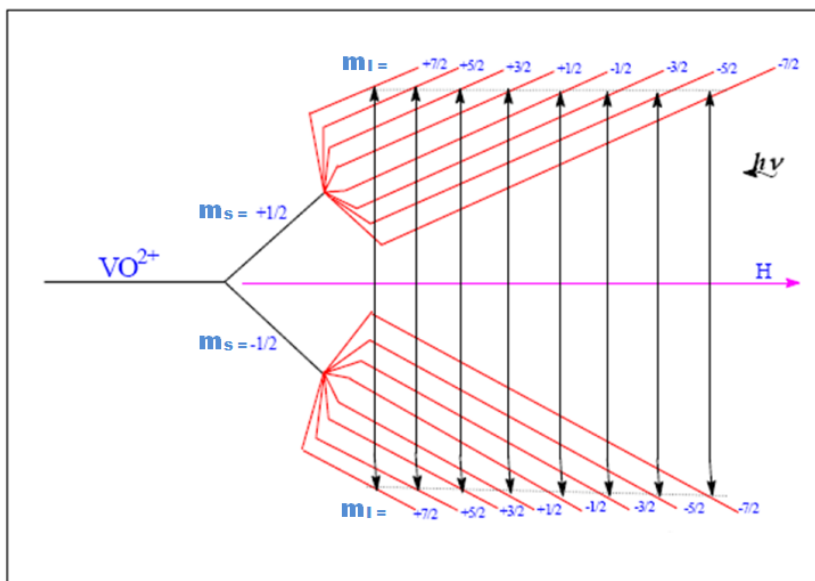


Figura 52 – Desdobramento dos níveis de energia para um átomo de VO^{2+} e suas possíveis transições permitidas. FONTE: Adaptação de ANTUNES, 2001

As informações supracitadas são a base para o entendimento do aparecimento das linhas nos espectros de EPR. Além desses dados, os espectros de EPR irão proporcionar a aquisição de dados adicionais para estudar o centro paramagnético e sua vizinhança (ligantes).

Para adquirir os dados experimentais dos espectros de EPR, estes devem ser simulados por um programa específico. Nesta simulação os espectros experimentais serão transcritos no software para a retirada dos parâmetros espectroscópicos.

Os parâmetros de EPR fator g (ou tensor g , ou ainda g) e A (constante de interação hiperfina) são resultado da posição e espaçamento das linhas de ressonância do espectro a partir dos complexos que podem estar em solução ou na forma sólida à temperatura ambiente ou ainda em temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se nitrogênio líquido.

No estado sólido as espécies químicas, como por exemplo o íon VO^{2+} , com simetria axial e configuração $3d^1$, apresentam dois tipos de componentes de ressonância, um conjunto devido às absorções paralelas e outro devido às absorções perpendiculares (parâmetros anisotrópicos).

Os parâmetros isotrópicos, ou seja, uma molécula girando, toma-se a média sobre todas as orientações possíveis, reduzindo para uma hamiltoniana isotrópica, e anisotrópicos relacionam-se por meio das equações 3 e 4.

$$A = \frac{(A_{\parallel} + 2 A^{\perp})}{3} \quad (\text{Equação 3})$$

$$g = \frac{(g_{\parallel} + 2 g^{\perp})}{3} \quad (\text{Equação 4})$$

Podem-se estabelecer relações diretas entre o fatores g paralelo e perpendicular, em simetria axial, com os coeficientes dos orbitais moleculares do complexo em questão. Esses coeficientes permitem uma análise do caráter da ligação, se iônico ou covalente. Considerando-se que o estado fundamental é do tipo 2B_2 (elétron desemparelhado ocupando o orbital d_{xy} do átomo de vanádio) e relacionando-se com o fator g_{\parallel} e fator g^{\perp} tem-se com resultado as expressões das equações 5 e 6.

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda (\beta_1^*) \times (\beta_2^*)}{\Delta E \times ({}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1)} \quad (\text{Equação 5})$$

$$g^{\perp} = g_e - \frac{2\lambda (\beta_1^*) \times (\epsilon_{\pi}^*)}{\Delta E_2 \times ({}^2B_2 \rightarrow {}^2E)} \quad (\text{Equação 6})$$

onde:

g_{\parallel} = fator g paralelo.

g_{\perp} = fator g perpendicular.

g_e = fator g do elétron em seu estado livre ($g_e = 2,0023$).

λ = constante ou coeficiente de acoplamento spin-órbita (valor utilizado neste trabalho sendo $\lambda = 248 \text{ cm}^{-1}$) (Stainsack, 1998).

β_1^* , β_2^* e ε_{π}^* = coeficientes dos orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} e (d_{xz}, d_{yz}) do átomo de vanádio respectivamente.

ΔE = diferença de energia entre os estados.

Os componentes paralelos e perpendiculares da interação hiperfina, A_{\parallel} e A_{\perp} , são relacionados aos coeficientes dos orbitais moleculares pelas equações 7, 8 e 9.

$$A_{\parallel} = P \left[K + \left(\frac{4}{7}\right)(\beta_2^*) + \Delta g_{\parallel} + \left(\frac{3}{7}\right)(\Delta g_{\perp}) \right] \quad (\text{Equação 7})$$

$$A_{\perp} = P \left[K - \left(\frac{2}{7}\right)(\beta_2^*) + \left(\frac{11}{7}\right)(\Delta g_{\perp}) \right] \quad (\text{Equação 8})$$

$$A_{\parallel} - A_{\perp} = P \left[\left(\frac{6}{7}\right)(\beta_2^*) + \Delta g_{\parallel} - \left(\frac{5}{14}\right)(\Delta g_{\perp}) \right] \quad (\text{Equação 9})$$

onde:

$$\Delta g_{\parallel} = g_e - g_{\parallel}$$

$$\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}$$

K = constante de interação de contato de Fermi. Está diretamente relacionada à constante de acoplamento hiperfino e representa a densidade de spins desemparelhado do núcleo (Karabulut *et al.*, 2005).

P = chama-se parâmetro de acoplamento dipolar ($P = g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle$) e pode ser definido como sendo a constante de interação dipolar entre o momento magnético do elétron e do núcleo do vanádio. Seu valor normalmente aceito para o íon VO^{2+} é $0,0128 \text{ cm}^{-1}$ (Karabulut *et al.*, 2005; Stainsack, 1998).

Estabelecido o valor de P , (β_2^*) pode ser calculado com o auxílio da equação 8. Em seguida, calcula-se o valor de K , utilizando-se as equações 7 e 8.

Os coeficientes β_1^* , β_2^* e ϵ_π são de orbitais moleculares para elétron d^1 . β_1^* e ϵ_π são a medida do grau da ligação σ e π com os ligantes na equatorial, respectivamente. β_2^* é a razão de covalência da ligação $V=O$. Os coeficientes de ligação β_1^* , β_2^* e ϵ_π caracterizam ligação σ no plano, ligação π no plano e ligação π fora do plano, respectivamente. Se $\beta_1^* = 1$, a ligação será completamente iônica. Se $\beta_2^* = 0,5$, a ligação será completamente covalente. Os parâmetros $1-\beta_1^*$ e $1-\epsilon_\pi$ são medidas da covalência. O primeiro termo dá a indicação da influência da ligação σ entre o átomo de vanádio e os ligantes na equatorial. Já o segundo termo indica a influência da ligação π entre o íon vanádio e o oxigênio da vanadila.